

Züchtung und Charakterisierung von $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ -Einkristallen

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rerum naturalis

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von **Dipl.-Min. Christoph Reuther**

geboren am 06. September 1983 in Annaberg-Buchholz

Gutachter: Prof. Dr. G. Heide

Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der Verleihung: Freiberg, den 30. Mai 2013

*Der erste Trunk aus dem Becher der Naturwissenschaft macht atheistisch; aber auf
dem Grund des Bechers wartet Gott.*

Werner Karl Heisenberg

Für meine Frau Christiane und meine Eltern, Sonja und Jürgen Reuther.

Danksagung

Eine solche Arbeit schreibt man nicht allein. Sie ist letztlich Werk vieler und an ihr wirken in verschiedener Weise immer wieder Personen mit, sei es durch Diskutieren, Korrigieren, Ideen entwickeln und Interpretationen erstellen oder ganz praktisch beim Umsetzen von Experimenten. All dies hat zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen und Ihnen/Euch allen gilt mein Dank.

Insbesondere gilt mein Dank meinen Betreuern, Prof. G. Heide und Prof. L. Bohatý, die mir beide mit Rat zur Seite standen, mit mir diskutiert und mich kritisch hinterfragt haben, so dass die Arbeit die nun vorliegende Form erhielt. Ich möchte Ihnen danken, dass ich diese Arbeit bei Ihnen erstellen konnte.

Im besonderen Maß darf ich Frau Hengst für die großartige praktische Unterstützung bei der Kristallzüchtung, der Dilatometrie und Messung optischer Parameter danken. Danke für Ihre kritischen Diskussionen und Anmerkungen sowie Korrekturen in und um diese Dissertation.

Horst Schmidt gilt mein Dank bei der umfangreichen Arbeit an der Struktur, die er mit Engagement führte und in die er immer wieder investierte, um Temperaturen zu erreichen, die jenseits normaler Laborbedingungen liegen. In diesem Zusammenhang möchte ich meinen Dank auch Herrn Dr. C. Paulmann und den Mitarbeitern der Einrichtungen DESY und HASYLAB aussprechen, mit deren Unterstützung ich Experimente unter Synchrotronstrahlung durchführen konnte.

Dr. Robert Möckel, Dr. Ulf Kempe und Prof. Jens Götze danke ich für die vielen guten Ratschläge sowie Diskussionen rund um die Arbeit, für Messungen und natürlich auch für die Korrekturen, die sie erstellten und deren Nutzen sehr wertvoll für mich war.

Allen Mitarbeitern am Institut für Mineralogie und Chemie gilt mein Dank, besonders den Mitarbeitern des Röntgenlabors unter Leitung Herrn Dr. Kleebergs sowie Marcus Schwarz. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Klemm für die TEM-Aufnahmen, Hartmut

Stöcker, Erik Mehner und Herrn R. Stohmeyer für die physikalische Messungen, wenn sie auch in der Arbeit keinen Platz mehr finden konnten.

Ohne meine Eltern hätte ich wohl nie studiert. Danke euch, dass ihr das Interesse an der Welt der Minerale immer wieder unterstützt habt und auch meinen Schulweg bis hierher immer wieder begleitet und unterstützt habt.

Danke dir, meine Christiane, denn ohne deine liebevolle Unterstützung, dein Tragen in so mancher Situation, dein Verstehen wollen und dein Einsatz, um mir so manches Mal den Rücken frei zu halten, wäre ich nicht hier angekommen. Danke für dein Verständnis, wenn ich mal wieder spät nach Hause kam oder mich die Arbeit nicht los ließ. Du bist eine wundervolle Frau.

Conrad, danke für dein Tragen in dieser Zeit. Du hast mich durch unsere Zweierschaft und die vielen Mutmacher sehr unterstützt.

Dank gilt auch meiner Familie, allen Freunden und auch der Ev.-kirchliche Gemeinschaft Freiberg, für eure Unterstützung und vor allem euer Gebet.

Ohne den, der diese Welt erschuf und der mich befähigte und begabte, den Weg bisher zu bestreiten, ja ohne den ich sicher nicht mehr in Freiberg geblieben wäre, wäre all das hier nichtig. Diese Arbeit ist Stückwerk, Herr, um deine wunderbare Schöpfung ein Stück mehr zu begreifen und darüber zu staunen, was du alles für uns bereit hältst. Danke, dass du meine Geschichte durchwirkst und du einfach da bist.

I. Zusammenfassung

Polykristallines $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ (SGB) konnte mithilfe einer stöchiometrischen Mischung aus SrCO_3 , Gd_2O_3 und B_2O_3 durch zweimaliges Sintern bis 1.350°C phasenrein erzeugt werden. Ein Exzess von 3 Ma% B_2O_3 musste der Mischung beigesetzt werden, um das an B_2O_3 gebundene Wasser auszugleichen [125]. Kristalle des SGB ließen sich mit verschiedenen Orientierungen erfolgreich mit dem Czochralski-Verfahren synthetisieren. Unter Einsatz eines arteigenen, \vec{b} -orientierten Keimes, einer Translation von 1 mmh^{-1} und einer Rotation von 4 min^{-1} konnten Kristalle mit guter Qualität bei hoher Erfolgsrate produziert werden. Bei den gezüchteten Kristallen waren keine Segregationserscheinungen zwischen Gadolinium und Strontium feststellbar. Jedoch weist das Auftreten von Fremdphasen (vor allem Gd_2O_3) in wenigen Kristallen auf eine mögliche, geringfügige Bevorzugung des Sr in der Struktur hin.

Die Härte des Materials ist mit ca. 5,5 nach Mohs bestimmt, die Dichte mit $5,15(1)\text{ gcm}^{-3}$. SGB ist nicht hygroskopisch, lässt sich aber in mineralischen Säuren lösen. Die Schmelztemperatur konnte mit $1.461\pm 5^\circ\text{C}$ bestimmt werden.

Einkristallines SGB besitzt ein Transmissionsfenster zwischen 215–3.450 nm. Das entspricht einer Bandlücke von 5,4 eV. In diesem Bereich werden über 80 % des einstrahlten Lichtes transmittiert. Im ultravioletten Spektrum finden sich für Gd charakteristische Absorptionsbanden, die durch Elektronenübergänge erzeugt werden. Im mittleren Infrarotbereich lassen sich um die Absorptionskante mehrere Absorptionsbanden, deren Ursache ungeklärt ist, feststellen. Sie stehen offensichtlich im Zusammenhang mit dem Auftreten von BO_3^{3-} -Gruppen, da sie auch bei anderen Boraten, wie dem $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ [99], vorkommen. Gepulvertes SGB weist im Bereich von $550\text{--}1.600\text{ cm}^{-1}$ zahlreiche Absorptionsbanden, die auf verschiedene Schwingungen innerhalb der $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppe zurückgeführt werden können, auf. Es folgen zu kleineren Wellenzahlen hin vermutlich Sr-O- und Gd-O-Schwingungen.

Die thermische Ausdehnung von SGB-Kristallen ist anisotrop sowohl zwischen den kristallographischen Richtungen \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} als auch über die Temperatur innerhalb einer Richtung. Sie kann im Mittel zwischen 150–830 °C mit $\alpha_{11}=18,1(2) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $\alpha_{22}=8,9(3) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und $\alpha_{33}=20,3(4) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ angenommen werden. Die Ausdehnungskurven deuten mehrere Effekte an, wobei ein Effekt im Bereich von 450–700 °C und vermutlich zwei weitere im Bereich von 800–1.000 °C zu beobachten sind. Aufgrund der Stetigkeit der Kurve ist wahrscheinlich von Phasenübergängen höherer Ordnung auszugehen.

Zur Struktur des SGB konnten wichtige Grundverständnisse gewonnen werden. So lässt sich die Struktur bei Raumtemperatur nicht durch eine orthorhombisch zentrische Metrik beschreiben, da die Einzelreflexe bei Einkristallmessungen eine Aufspaltung im Bereich von 0,1 ° zeigen. Dies deutet auf das Vorhandensein von Zwillingen und auch auf eine mögliche monokline Metrik hin. Es fällt dabei besonders auf, dass die Aufspaltung mit zunehmendem Θ -Winkel nicht größer wird, so dass auch andere Phänomene für die Reflexaufspaltung verantwortlich sein könnten. Dennoch ergeben die ermittelte Raumgruppe $Pnam$, die zugehörigen Gitterparameter ($a_0=0,7408$ nm, $b_0=0,8757$ nm, $c_0=1,6057$ nm) und Atomkoordinaten ein vereinfachtes Modell zur Veranschaulichung der Struktur. Hoch- und Raumtemperaturstruktur sind bis 700 °C unter Annahme des vereinfachten Modells isomorph, wobei die Gitterparameter entsprechend der Ausdehnung vergrößert sind.

Die Gd- und Sr-Positionen sind untereinander mischbesetzt. Außerdem deutet sich eine Positionsfehlordnung einer Sauerstoff-Position an, der Ligand eines Borions auf spezieller Lage ist. Hinweise auf die korrekte Struktur liefern die entdeckten Phasenübergänge und Hochtemperatur-Einkristalldaten. Der in der Dilatometrie entdeckte Effekt zwischen 450–700 °C korreliert mit dem Rückgang der Reflexaufspaltung, die bei ca. 700 °C nicht mehr sichtbar ist, wobei sich dieser Rückgang vermutlich von Raumtemperatur bis 700 °C erstreckt. Damit bestätigt sich, dass der erst genannte Effekt als Phasenübergang höherer Ordnung aufgefasst werden kann.

Die festgestellte Positionsfehlordnung von Sauerstoff verringert sich mit steigender Temperatur. Die Mischbesetzung ändert sich ebenfalls bis ca. 500 °C. Beide Effekte sowie auch größere Schwingungsellipsoide der Sauerstoffpositionen um die allgemeine Borlage

sind vermutlich Ausdruck für den stattfindenden Phasenübergang und verstärken die Annahme einer Zwillingsbildung.

II. Abstract

Polycrystalline $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ (SGB) could be synthesized employing a stoichiometric mixture of SrCO_3 , Gd_2O_3 and B_2O_3 by sintering the material twice using temperatures up to 1350°C . A B_2O_3 -excess of 3 wt% had to be added to the mixture in order to balance the hygroscopicity of B_2O_3 [125]. SGB crystals could successfully be grown in different directions with the help of the Czochralski-method. Good quality crystals of a high success rate could be produced by using a characteristic \vec{b} -orientated seed, a translation speed of 1 mmh^{-1} and a rotation rate of 4 rpm. The grown crystals showed no segregation phenomena between gadolinium and strontium. However, the appearance of foreign phases (especially Gd_2O_3) in some crystals could point to a slight preference of Sr in the crystal structure.

The hardness of SGB was determined with approximately 5.5 after Mohs, the density with $5.15(1)\text{ gcm}^{-3}$. The material is not hygroscopic, but soluble in mineralic acids. The melting point was measured at $1461\pm 5^\circ\text{C}$.

Monocrystalline SGB has a transmission window between 215–3450 nm. This corresponds with a band gap of 5.4 eV. In this range more than 80 % of the irradiated light are transmitted. Within the ultraviolet spectrum characteristic absorption bands of Gd, generated by electronic transitions, could be found. In the mid-infrared spectrum several absorption bands can be observed around the absorption edge. Obviously these bands are connected with the occurrence BO_3^{3-} -groups since they are also detectable in different borates, e. g. $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ [99]. For the range between $550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ powdered SGB shows numerous absorption bands that can be attributed of different vibrations within the BO_3^{3-} -groups. They are probably followed by Sr-O- and Gd-O-vibrations as the wave numbers decrease.

The thermal expansion of SGB crystals is anisotropic as well between the crystallographic \vec{a} , \vec{b} and \vec{c} axes as above the temperature within a direction. The technical thermal expansion coefficients between $150\text{--}830^\circ\text{C}$ can be assumed at: $\alpha_{11}=18.1(2)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$,

$\alpha_{22}=8.9(3) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ and $\alpha_{33}=20.3(4) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. The expansion graphs imply several effects whereby one effect could be observed in the temperature range from 450–700 °C and probably two more between 800–1000 °C. Due to the continuity of the expansion graph the effects can probably be described as higher-order phase transitions.

Important and basic facts could be obtained regarding the structure of SGB. Thus, the structure cannot be described by an orthorhombic centric metric at room temperature since the single reflexes of single crystal XRD-measurements show a dispartment in the range of 0.1 °. That indicates the existence of twins and also possible monoclinic metric instead of an orthorhombic one. What is especially interesting is that the dispartment does not increase with an increasing Θ -angle, which means that other unknown effect could be responsible for the reflex dispartment. Nonetheless the determined space group $Pnam$, the related lattice parameters ($a_0=0,7408$ nm, $b_0=0,8757$ nm, $c_0=1,6057$ nm) and atomic coordinates yield a simplified model to illustrate the structure. Up to 700 °C high and room temperature structure are isomorphic for the assumption of a simplified model whereby the lattice parameters are increased at high temperature due to the dilation of SGB.

The positions of Gd and Sr are mixed occupied. Furthermore, a positional disorder of one oxygen-position, which is a ligand of a boron in a special position, is indicated. Hints as to the correct structure are given by the discovered phase transitions and by the high temperature single crystal data. The effect, discovered during the dilation measurements between 450–700 °C correlates with the decrease of the dispartment of the reflexes. The dispartment is not visible anymore around 700 °C whereby this decrease probably starts at room temperature. Thus, it proves true that the first effect is acknowledged as a higher-order phase transition.

The ascertained positional disorder of oxygen decreases with increasing temperatures. The mixed occupation between Sr and Gd also changes up to 500 °C. Both effects as well as the higher vibration ellipsoid of the oxygen positions around the general boron position can probably be understood as an expression of this first phase transition that takes place and they reinforce the assumption of twinning.

Inhaltsverzeichnis

I. Zusammenfassung	iii
II. Abstract	vii
1. Einleitung	1
2. Kristallchemie von Seltenerd-Erdalkali-Boraten	3
2.1. Eine Einführung	3
2.2. Verbindungen der Erdalkali-Seltenerd-Borate	4
2.2.1. Trierdalkali-Seltenerdelement-Triborat – $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$	6
2.2.2. Trierdalkali-Diseltenerdelement-Tetraborat – $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$	8
2.2.3. Trierdalkali-Triseltenerdelement-Pentaborat – $\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$	13
2.2.4. Diseltenerdelement-Erdalkali-Pentaborat – $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$	14
2.2.5. Tetraerdalkali-Seltenerdelement-Oxo-Triborat – $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}[(\text{BO}_3)_3]$	16
2.3. Zusammenfassung und Wahl des zu züchtenden Materials	18
2.4. Phasendiagramme zu $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO}$	19
3. Grundlagen zur Kristallzüchtung	21
3.1. Grundlagen und Entwicklung des Czochralski-Verfahrens	21
3.2. Entwicklung der Kristallzüchtung von Boraten	24
3.3. Angaben zur Züchtung der Verbindungen „ $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ “	28
4. Experimentelles	31
4.1. Sinterung	31
4.2. Kristallzüchtung	32
4.3. Dichtebestimmung	34

4.4. Optische Analysen	34
4.4.1. Optische Mikroskopie	34
4.4.2. UV-VIS- und IR-Spektroskopie	34
4.5. Elektronenoptische Analysen	35
4.5.1. Rasterelektronenmikroskopie	35
4.5.2. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse	35
4.6. Thermische Analysen	36
4.6.1. Simultane Thermische Analyse	36
4.6.2. Dilatometrie	36
4.7. Röntgenanalysen	38
4.7.1. Analysen in Bragg-Brentano-Geometrie	38
4.7.2. Einkristallanalyse	39
5. Ergebnisse der Kristallzüchtung	43
5.1. Sinterung	43
5.2. Reaktionsverhalten des Sinterpulvers	45
5.3. Züchtung von $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	47
5.3.1. Herstellung orientierter Keime	49
5.3.2. Beschreibung der gezüchteten Kristalle	50
5.4. Prüfung auf Phasenreinheit	62
5.5. Kristallorientierung	62
6. Charakterisierung der Einkristalle	67
6.1. Dichtebestimmung	67
6.2. UV-VIS- und IR-Spektroskopie	67
6.3. Elektronenoptische Untersuchungen	70
6.3.1. Dreidimensionale Defekte in Einkristallen – Einschlussbeschreibung	70
6.3.2. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse	76
6.4. Thermische Untersuchungen	78
6.4.1. Bestimmung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens	78
6.4.2. Dilatometrie	79
6.5. Einkristalldiffraktometrie	85
6.5.1. Strukturbestimmung und Verfeinerung bei Raumtemperatur . . .	86

6.5.2. Hochtemperatur-Strukturbestimmung und -verfeinerung	93
7. Diskussion	97
7.1. Züchtung	97
7.2. Spektroskopie	102
7.3. Struktur	106
8. Schlussfolgerung	115
III. Literaturverzeichnis	119
IV. Tabellenverzeichnis	137
V. Abbildungsverzeichnis	139
VI. Abkürzungsverzeichnis	143
A. Anhang	145
A.1. Tabellen	145
A.1.1. Strukturen	145
A.1.2. Schmelzpunkte einiger Verbindungen	150
A.1.3. Methodik – Parameter von Geräten und Versuchen	151
A.1.4. Sinterung	154
A.1.5. Kristallorientierung	155
A.1.6. Strukturdaten von SGB	157
A.2. Abbildungen	161
A.2.1. Sinterung – Röntgenergebnisse	161
A.2.2. Röntgendiffraktogramme zur Bestimmung der Orientierung von Facetten	166
A.2.3. Dünnschliffbilder	168

1. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem System der Trierdalkali-Diseltenerd-Tetraborate ($\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$). Es handelt sich um Inselborate, von denen speziell das $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ (SGB) gezüchtet und charakterisiert werden soll.

Das Borat besitzt einen hohen Seltenerdanteil und hat das Potenzial zur Nutzung als optisches Bauelement, so zum Beispiel als Lasermaterial [60, 160, 170] oder auch als Luminophor [83]. Zum anderen sind die Struktur selbst und Fragen zum Charakter des Materials nicht abschließend geklärt, wie die Diskussionen verschiedener Arbeitsgruppen beweisen [13, 101, 112, 173]. Viele Fragen zu den $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ -Verbindungen, wie die nach deren Temperaturverhalten, der/den korrekten Struktur/Strukturen oder dem optischen Verhalten sind noch offen oder nicht abschließend geklärt. Diese Fragen sind entscheidend, will man eine mögliche Anwendung mit gezüchteten Kristallen realisieren. Schließlich ist das Material aus preislich recht günstigen Chemikalien mit dem Czochralski-Verfahren, wie es unter anderem die Arbeit von Ma *et al.* [94] nahe legt, synthetisierbar.

Viele Untersuchungen von richtungsabhängigen Materialeigenschaften lassen sich mit Einkristallen realisieren. Dementsprechend sind die Einkristallzüchtung und die Optimierung der Züchtungsparameter von erheblicher Bedeutung, um weitestgehend makro- sowie mikrodefektfreie Kristalle zu synthetisieren. Die Charakterisierung ist neben der Züchtung Ziel dieser Arbeit. Dabei ist das SGB nach bisherigen Erkenntnissen das höchst schmelzende Borat der Gruppe sowie auf Grundlage seines mittleren Seltenerd- und Erdalkali-Ionenradius ein optimales Ausgangsmaterial. Es kann zur Züchtung weiterer Borate der $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ -Familie und zur Abschätzung deren Verhaltens genutzt werden. Hilfreich für die Züchtung des SGB, vor allem bei Wahl der Parameter, sind dabei Erfahrungen bei der Züchtung anderer Borate, die erfolgreich hier am Institut für Mineralogie realisiert werden konnten ($\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ durch Möckel [99], $\text{Ca}_4\text{Y}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ durch Oriwohl [110] und $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ durch Reuther *et al.* [127]).

2. Kristallchemie von Seltenerd-Erdalkali-Boraten

2.1. Eine Einführung

Borate stellen nach der aktuellen Strunz'schen Klassifikation eine eigenständige Mineralklasse (Klasse 6) dar [140]. Sie sind durch das Auftreten von $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen in Form eines planaren Dreiecks oder $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Komplexionen in Form eines Tetraeders als Grundeinheit definiert, wobei sich diese auf verschiedenste Weise verknüpfen lassen (z. B. ketten-, schicht- oder gerüstförmig). Dadurch ist die Strukturvielfalt der Borate recht groß. Eine Systematik der Borate wurde daher schon früher angestrebt, wobei sich die Klassifikation an die der Silikate anlehnte (z. B. Tennyson 1963 [142]). Diese Einteilung spiegelt aber nicht die Komplexität der Borate, die sowohl mit nur je einem der Komplexionen-Typen in einer Struktur als auch mit beiden auftreten können, wider. So haben Strunz und Nickel [140], obwohl die Borate in Form von Neso-, Soroboraten und anderen vorkommen, folgerichtig eine eigene Klassifizierung eingeführt. Innerhalb dieser wird nun nicht mehr nach dem Komplexion unterschieden, sondern nur noch deren Anzahl und Verknüpfung. Diese Klassifikation ermöglicht eine Unterteilung der Borate in acht Abteilungen, von Mono- bis Heptaborate/Megaborate sowie unklassifizierte Borate. Die Unterabteilungen ähneln wiederum denen der Silikatklassifizierung, d. h., sie sind nach der Anordnung ihrer Komplexionen in Insel-, Gruppen-, Ketten-, Schicht- und Gerüstborate unterteilt.

Weitere Schemen zur Klassifizierung stammen beispielsweise von Burns *et al.* [27] oder Harthorne *et al.* [57]. Sie beziehen sich stärker auf den Aufbau der strukturbestimmen-

den Borat-Einheit (z. B. bei Burns *et al.* [27] sogenannte Fundamental Building Blocks (FBB)¹ [32]) und schließen ebenfalls die Art des Anions ein.

Technisch erzeugbare Borate beschränken sich häufig auf Borate mit inselförmigen Borationen, wobei aber auch komplexere Borate synthetisiert werden (z. B. $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$ mit EA = Erdalkalielement, SEE = Seltenerdelement – Kapitel 2.2.4). Das in dieser Arbeit gezüchtete SGB ist, ebenso wie alle isostrukturellen Verbindungen, den Monoboraten mit isoliertem $[\text{BO}_3]$ -Komplexion ohne weiteren Anionkomplex zuzuordnen (laut Strunz Unterabteilung 6.AA.10. Synthetische Verbindungen).

2.2. Verbindungen der Erdalkali-Seltenerd-Borate

Doppelborate im Sinne dieser Arbeit und nach Dzhurinskii *et al.* [40] sind Verbindungen, die in einem Dreistoffsystem abgebildet werden können. Sie bestehen aus zwei unterschiedlichen Metalloxiden und Boroxid (Kapitel 2.4). Von der Vielzahl dieser Verbindungen sollen an dieser Stelle nur solche von Interesse sein, die aus den Komponenten Erdalkalioxid (EAO), Seltenerdoxid (SEE_2O_3) und Boroxid (B_2O_3) bestehen. Auch diese sind noch einmal einzuschränken, denn als Erdalkali-Ionen (EA) kommen in den meisten Fällen nur Calcium, Strontium und Barium in Frage. Für das Magnesium-Ion ist nur die Verbindung $\text{MgSEE}[\text{BO}_2]_5$ bekannt [133], da es mit 72 pm Ionenradius [136] für alle weiteren Strukturen von Doppelboraten mit SEE zu klein ist. Auch Calcium kann wahrscheinlich nicht uneingeschränkt in die Borat-Strukturen eingebaut werden. Es existieren zwar Verbindungen des Typs $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$, zu $\text{Ca}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ konnten sich bisher jedoch keine Publikationen finden lassen. Ähnliches gilt für die größeren EA.

Als Grundbausteine kommen vor allem $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen in Form von Monoboraten, aber auch $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Komplexionen, dann aber mit $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen zu Polyboraten verbunden, in Betracht. Die Koordinierung der größeren Kationen durch Sauerstoff reicht von sechsfach bis zehnfach, wobei die Polyeder meist verzerrt vorliegen. Die Anordnung der Bor- und Kationen-Polyeder ist von Struktur zu Struktur verschieden.

¹FBB wurden von Christ und Clark [32] eingeführt. Sie stellen kompakte isolierte Gruppen aus $[\text{BO}_3]^{3-}$ - und $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Clustern dar. Die Klassifikation beinhaltet drei Kriterien: 1. Die Anzahl der Boratome im FBB, 2. Die Anzahl der $[\text{BO}_3]^{3-}$ - und $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Gruppen im FBB und 3. Die Art der Polymerisation (Inseln, Ketten und Schichten) im FBB.

Welche Kationen in welcher Struktur auftreten, kann mithilfe der Goldschmidt'schen Regel abgeschätzt werden [50]. Sie besagt, dass sich gleich geladene Ionen innerhalb einer Toleranz von 10–15 % vom Idealwert des Ionenradiuses ersetzen können, ohne dass dies zwangsläufig auf die Symmetrie Einfluss nimmt.

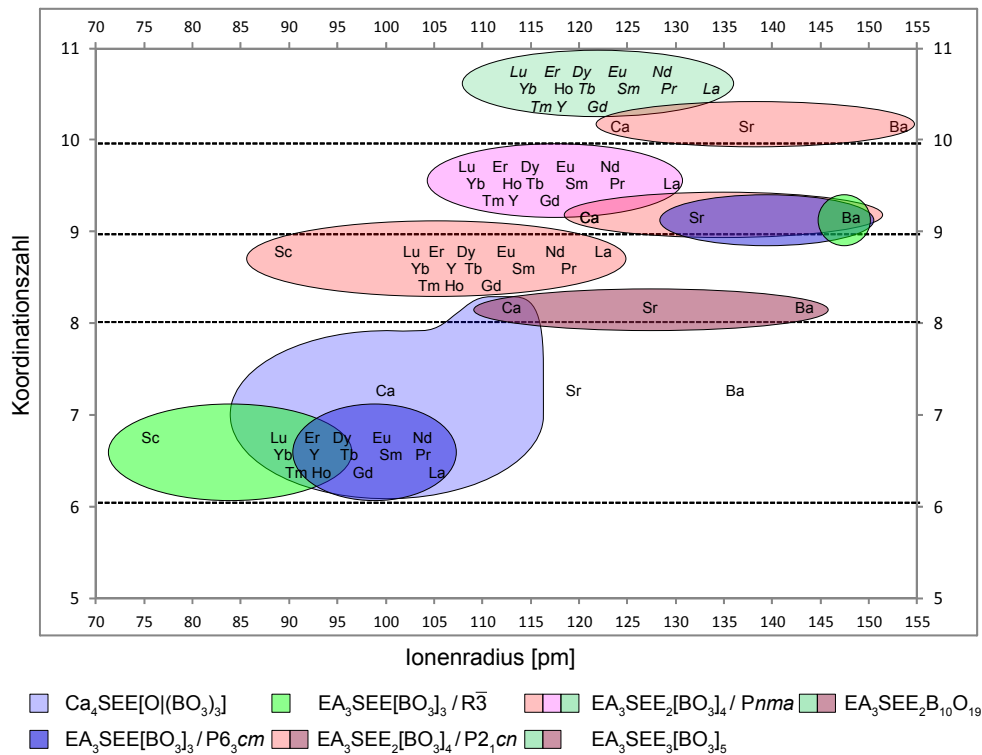


Abb. 2.1.: Darstellung der Verbindungen der Doppelborate bestehend aus verschiedenen Verhältnissen zwischen EAO, SEE_2O_3 und B_2O_3 in Abhängigkeit von der Ionenradiusgröße und der Koordinationszahl, Ionenradien nach Shannon *et al.* [136]. Kenntnis der Verbindungen nach: [4, 13, 29, 33, 41, 65, 70, 72, 74, 77, 83, 86, 93, 99, 101, 106, 108, 112, 116, 117, 127, 135, 144, 151, 152, 157, 160, 163, 164, 169, 175]

Das lässt sich am Beispiel des $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ gut darstellen. Das Borat mit dem bisher höchsten bekannten Schmelzpunkt dieser Gruppe unter Normalatmosphäre ist das SGB mit etwa 1.450 °C [170]. Es ist davon auszugehen, dass dieses Borat das stabilste unter den genannten Bedingungen ist und entsprechend Strontium den Gitterplatz am besten ausfüllt. Das Strontium-Ion hat unter achtfacher Koordination einen Radius von 125 pm [79]. Das Barium-Ion weicht mit 142 pm um rund 14 % nach oben, das Calcium-Ion um rund 11 % nach unten ab [136]. Das Magnesium-Ion weicht hingegen mit 89 pm

[136] um fast 30 % ab und kann damit keine isotype Struktur ausbilden. Für die SEE gilt das gleiche, wenn sich der Ionenradius von Lanthan mit 103,2 pm zu Lutetium mit 86,1 pm nur um etwa 17 % unter sechsfacher Koordination ändert [136]. Jedoch lassen sich in Abhängigkeit des verwendeten Seltenerdelements bei einigen Verbindungen schon strukturelle Veränderungen feststellen. In Abbildung 2.1 sind die im Folgenden beschriebenen Verbindungen nach den Radien der SEE bzw. EA graphisch geordnet. Die Verbindungen lassen sich anhand der Ionengrößen unterscheiden. Es können strukturelle Übergänge zugeordnet werden. Die Abgrenzung der Stabilitätsgebiete wurde aufgrund der vorhandenen Literatur zu den entsprechenden Boraten vorgenommen.

Da es bei der folgenden Betrachtung auch immer um die Frage nach der Züchtbarkeit der einzelnen Verbindung nach dem Czochralski-Verfahren gehen wird, sei an dieser Stelle auf Tabelle A.8 im Anhang unter Kapitel A.1.2 hingewiesen. Die Tabelle veranschaulicht das thermische Verhalten am Solidus (kongruent oder inkongruentes Schmelzen). Alle Strukturdaten der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen sind im Anhang unter Kapitel A.1.1 zusammengestellt.

2.2.1. Trierdalkali-Seltenerdelement-Triborat – $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$

Die Gruppe $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ umfasst die in Abbildung 3.1 (Seite 27) repräsentierten Boratverbindungen, wobei Sr und Ba als Erdalkalien und sämtliche SEE sowie Y und Sc eingebunden werden können. Die Struktur wurde erstmals 1989 durch Thompson *et al.* [144] für den Vertreter $\text{Sr}_3\text{Sc}[\text{BO}_3]_3$ beschrieben. Cox *et al.* [33] charakterisierten etwas später vor allem einige Eigenschaften der Barium-Verbindungen. Erst ab 2004 gab es Veröffentlichungen zu den Sr-SEE-Triboraten (z. B. [114, 116, 117]). Einzig in der Arbeit von Bambauer *et al.* [13] wird von einer Ca-Verbindung, dem $\text{Ca}_3\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$, gesprochen. Ein direkter Nachweis für deren Existenz wird jedoch nicht aufgeführt und die Verbindung in der Arbeit selbst in Frage gestellt.

Diese Gruppe von Boraten lässt sich in zwei verschiedene Strukturtypen unterteilen. So fallen die Verbindungen von Ba mit Dy–Lu bzw. Y und Sc in die Raumgruppe $P6_3cm$ [33, 71]. Alle weiteren Verbindungen gehören der Raumgruppe $R\bar{3}$ an [33, 71, 144]. Die letzte genannte Raumgruppe repräsentiert keine Untergruppe der vorgenannten und damit ist eine Symmetriebeziehung nicht direkt ableitbar. Entsprechend unterscheiden sich die Strukturen in ihren Atomkoordinaten (Tabellen A.1 und A.2, Kapitel A.1.1). Für beide

Strukturen gilt, dass die SEE sechsfach durch Sauerstoff und das Bor dreifach in planarer Form koordiniert sind. Es handelt sich um Monoborate.

Die hexagonale Strukturvariante ist azentrisch. Eine Polyederdarstellung ist in Abbildung 2.2 zu sehen. In der Raumgruppe $P6_3cm$ ist das EA neunfach koordiniert. Es fällt auf, dass sich Lagen der SEE-O-Polyeder mit jeweils zwei Lagen der EA-O-Polyeder in \vec{c} -Richtung abwechseln. Die $[\text{BO}_3]$ -Gruppen sind parallel zur (001) angeordnet und sind mit den größeren Polyedern über Kanten verknüpft.

Da in der Struktur nur kleine SEE und große EA-Elemente eingebaut werden, sind Mischbesetzungen zwischen den Positionen unbekannt. Die Struktur der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{Ho}[\text{BO}_3]_3$ ist nur oberhalb einer Temperatur von 1.127°C stabil. Ähnliches gilt für die Elemente Erbium, Yttrium und Dysprosium [33]. Für Sr und SEE, Y oder Sc sind keine Verbindungen in isotyper Struktur bekannt.

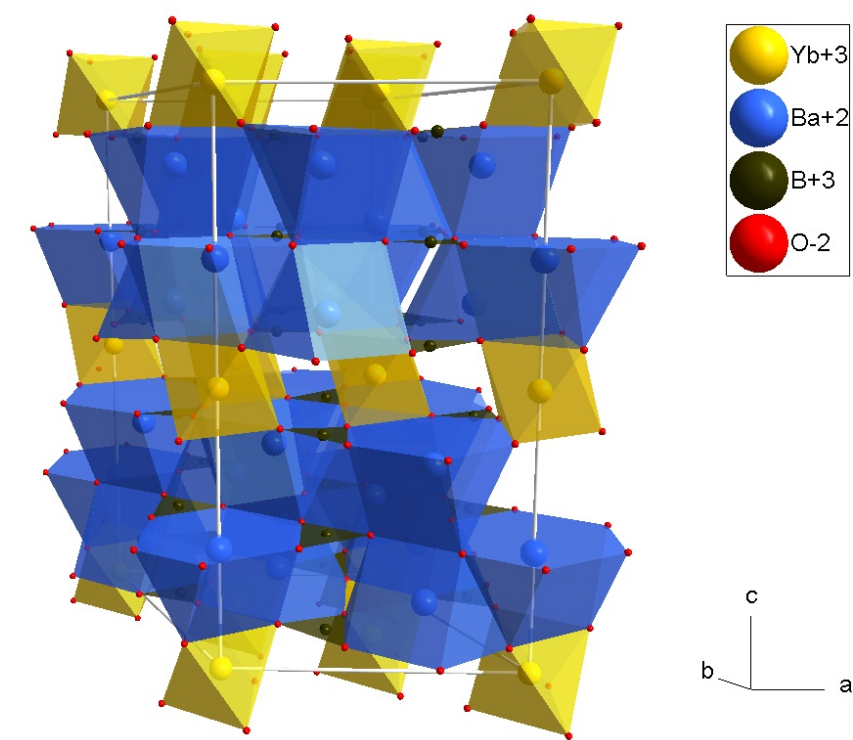


Abb. 2.2.: Struktur des hexagonalen Typs des $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$, hier exemplarisch des $\text{Ba}_3\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$ [71], Polyederdarstellung, Projektion etwa 10° verkippt zur \vec{a} - \vec{c} -Ebene

Alle anderen Varianten dieser Verbindungen kristallisieren im trigonal rhomboedrischen Kristallsystem, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Abbildung 2.3). Das Sr/Ba-Ion ist hier achtfach

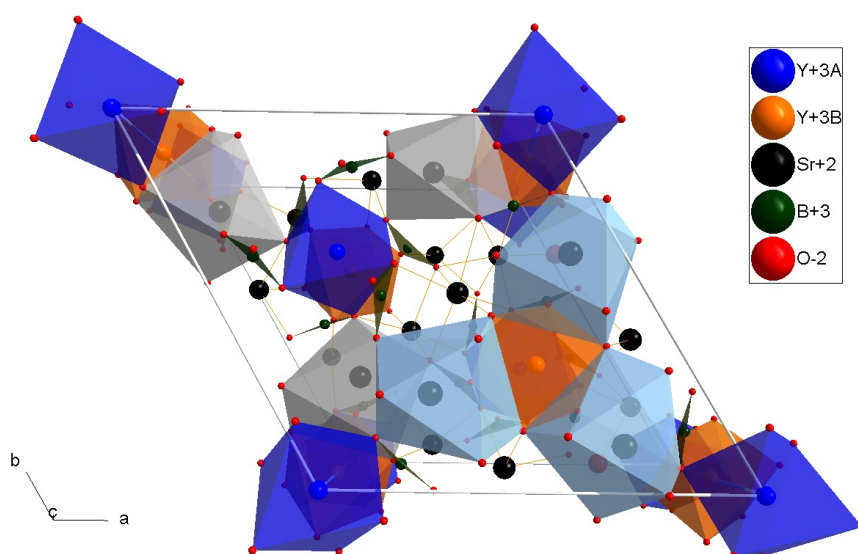


Abb. 2.3.: Struktur des trigonal rhomboedrischen Typs des $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$, hier exemplarisch des $\text{Sr}_3\text{Y}[\text{BO}_3]_3$ [95], Polyederdarstellung, Projektion etwas geneigt zu \vec{c} , Sr-Polyeder sind nur soweit gezeichnet, dass die trigonale Symmetrie verdeutlicht wird

von einem stark verzerrten Sauerstoffpolyeder umgeben. Sechs $[\text{BO}_3]$ -Gruppen sind etwa parallel der $[001]$ um die Y^{3+} -O-Polyeder angeordnet und über Ecken zu diesen, über Kanten zu allen weiteren Polyedern verknüpft. Eine Mischbesetzung zwischen EA und SEE wird nicht beschrieben. Khamaganova *et al.* [71] geben die Existenz der Ba-Verbindungen von Pr-Tb an. Verbindungen mit Sr sowie La-Y scheinen alle der Raumgruppe $R\bar{3}$ anzugehören, wie die Arbeiten von Pan *et al.* [116, 117] und Zhao *et al.* [174] vermuten lassen. Da die Verbindungen mit dem Czochralski-Verfahren synthetisiert wurden, ist von kongruentem Schmelzverhalten auszugehen.

2.2.2. Trierdalkali-Diseltenerdelement-Tetraborat – $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$

Die ersten Angaben zu sogenannten „Orthoboraten“ (voneinander isolierte $[\text{BO}_3]$ -Gruppen) und deren Züchtung finden sich 1968 bei Dzhurinskii *et al.* [40]. Dzhurinskii *et al.* [40] untersuchten die Bedingungen zur Synthese des $\text{Sr}_3\text{Ho}_2[\text{BO}_3]_4$ und weiterer Verbindungen dieser Gruppe und erstellten ein erstes Phasendiagramm des Dreikomponentensystems $\text{SrO}-\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Spätere Autoren, wie Kindermann [76] oder auch Abdullaev *et al.* [1] beschrieben vor allem strukturelle Besonderheiten dieser Phasen, nachdem sie diese durch Festphasenreaktionen synthetisierten und mit der Pulverröntgendiffrakto-

metrie untersucht hatten. Abdullaev *et al.* [1] beschrieben die Reihe der $\text{Sr}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ durch die Laueklasse mmm . Außerdem besitzen die Strukturen dieser Verbindungen alle sehr ähnliche Gitterparameter, die nur vom Radius der SEE und EA abhängen. Entsprechend ist von einer Isotypie aller Einzelstrukturen von $\text{Sr}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ auszugehen. Palkina *et al.* [112] beschrieben erstmals die vollständige Struktur in der Raumgruppe $P2_1cn$, die sie an einem Einkristall $\text{Sr}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ bestimmten. Bambauer und Kindermann [14] bestätigten dieselbe Raumgruppe durch Pulverröntgenanalysen auf die Reihe $\text{Ca}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$, die zu den Sr-Verbindungen isotyp ist.

Die Struktur von $\text{Sr}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ besteht aus sechs verschiedenen Baueinheiten: Praseodym ist in zwei unterschiedlichen Polyedern lokalisiert und beide Ionen sind achtfach durch Sauerstoff koordiniert. Strontium hingegen besitzt drei verschiedene Koordinationszahlen, Sr2 ist achtfach, Sr3 neunfach und Sr1 zehnfach durch O koordiniert (Abbildung 2.4). Bor ist in dieser Struktur ausschließlich dreifach planar durch Sauerstoff koordiniert und der Polyeder liegt isoliert von weiteren $[\text{BO}_3]$ -Gruppen vor (Abbildung 2.4). Alle Atomkoordinaten entsprechen allgemeinen Gitterpositionen.

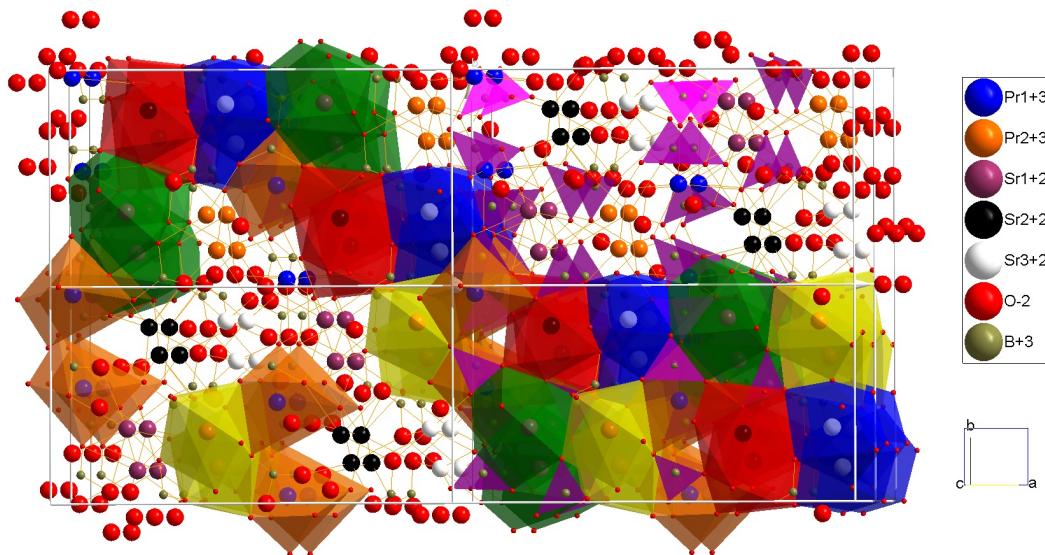


Abb. 2.4.: Projektion der $\text{Sr}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ -Struktur auf die um 10° geneigte $\vec{a}-\vec{b}$ -Ebene, Darstellung von $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen. Der linke obere Quadrant zeigt die Sr-Polyeder, der linke untere Quadrant die Pr-Polyeder, der rechte obere Quadrant die verschiedenen $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und der rechte untere Quadrant die Gesamtheit der Polyeder und deren Verknüpfungen in der Elementarzelle, nach Palkina *et al.* [113]

Wie aus Abbildung 2.4 hervor geht, bilden die Polyeder des Pr_2 Ketten entlang \vec{c} . Die Polyeder sind nur kantenverknüpft und durch die Drehoperation in der $\vec{b}\text{-}\vec{c}$ -Ebene zueinander versetzt. Die $[\text{PrIO}_8]$ -Polyeder sind jeweils mit einem weiteren $[\text{Pr}_2\text{O}_8]$ -Polyeder flächenverknüpft, jedoch untereinander nicht verbunden. Blickt man in Richtung \vec{c} , so alternieren die Polyeder durch die Gleitspiegelebene c und sind um $\frac{1}{2}\vec{c}$ zueinander in $[001]$ -Richtung verschoben.

Die Sr-Polyeder sind mit eigenen Polyedern entweder kantenverknüpft und achtfach koordiniert (Sr2) oder flächenverknüpft und neunfach (Sr3) bzw. zehnfach (Sr1) koordiniert. Gleiche Polyedertypen sind in \vec{c} -Richtung kettenförmig verknüpft. Miteinander sind die Polyeder über Ecken (Sr2–Sr3), Kanten (Sr2–Sr1/Sr3) oder Flächen (Sr1–Sr3) verbunden.

Untereinander sind die Pr- und Sr-Polyeder ebenso ecken-, kanten-, oder flächenverknüpft. Es ergibt sich damit in \vec{a} -Richtung eine alternierende Kette aus Sr- und Pr-Polyedern. Die $[\text{BO}_3]$ -Gruppen teilen mit den Pr/Sr-Polyedern sowohl Ecken oder Kanten, die auch die Sr/Pr-Polyeder selbst teilen. Damit sind an jeder Verbindung der großen Polyeder auch immer $[\text{BO}_3]$ -Gruppen beteiligt.

In wie fern die Strukturvariante der Raumgruppe $Pna2_1$ eine Mischbesetzung zulässt, ist nicht diskutiert. Die Vermutung liegt jedoch nahe, da achtfach koordinierte Ionen einen sehr ähnlichen Ionenradius annehmen können, so zum Beispiel Ca und Pr in $\text{Ca}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ [136]. Bisherige Lösungen gehen von keiner Mischbesetzung aus (z.B. [3, 4, 6, 75, 112] und weitere).

Neuere Arbeiten, wie die von Yan *et al.* [160] und Mill *et al.* [101], beschreiben $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ mit einer höheren Symmetrie und der Raumgruppe $Pnam$. Die Struktur ist demnach zentrosymmetrisch. Die Anordnung der Polyeder ist durch die erhöhte Symmetrie leicht verschieden zu denen der Raumgruppe $P2_1cn$ (Abbildung 2.5).

Nach Abbildung 2.5 sind die Polyeder der SEE-Ionen ebenfalls achtfach, die der Ba-Ionen neunfach oder zehnfach koordiniert. Wie die erste Koordinationssphäre definiert wird, ist an den Ba1-O-Abständen nicht eindeutig erkennbar und damit willkürlich (bei der azentrischen Strukturvariante betrifft dies das Pr1) gewählt.

Durch die zusätzliche Spiegelebene werden einige Positionen gegenüber der azentrischen Struktur äquivalent. Der Pr-Position entspricht die Ba2, der Sr1- und Sr3- der Ba1-Position und die Pr2- und Sr2- der La-Position. Dadurch ergeben sich auch Änderungen

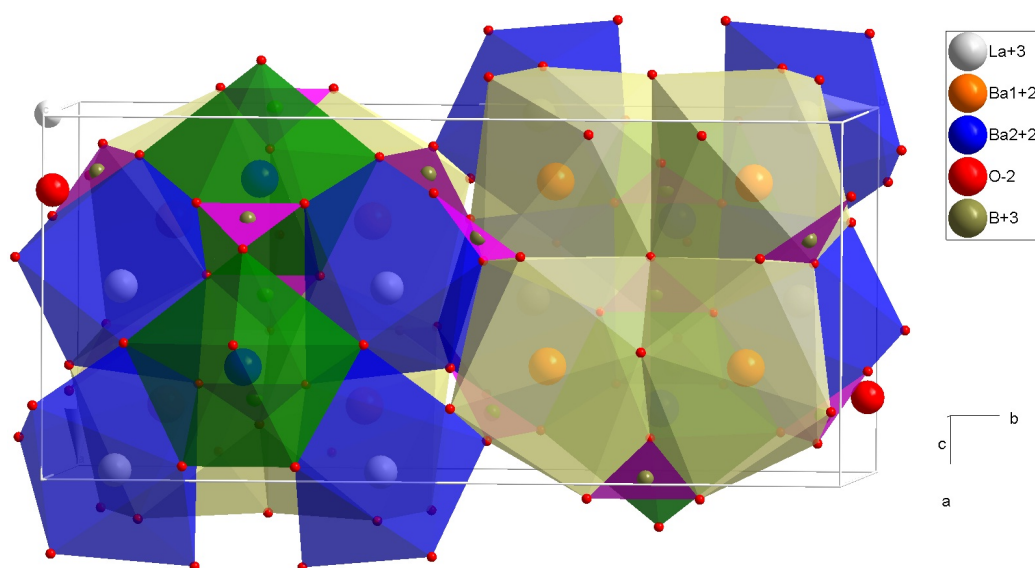


Abb. 2.5.: Projektion der $\text{Ba}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$ -Struktur mit Sauerstoffpolyederdarstellung um die Kationen auf die leicht rotierte $\vec{a}-\vec{b}$ -Ebene, nach Pan *et al.* [119]

im Strukturaufbau. Die Ba1-Polyeder sind zu Doppelketten in \vec{a} -Richtung (äquivalent zu \vec{c} der azentrischen Raumgruppe) verknüpft. Die La-Polyeder (achtfache Koordination) bilden zwei Einfachketten, ebenfalls in \vec{a} -Richtung. Diese Ketten sind zusätzlich aller drei Polyeder in \vec{c} -Richtung über Kanten verknüpft und es entsteht eine lockere Ebenenstruktur² (dies trifft auf die Pr2-Sr2-Polyeder ebenfalls zu).

Bei den Positionen von SEE und EA wird häufig von Mischbesetzung ausgegangen (z. B. [93, 101]). Es lässt sich aber auch nur eine Teilmischbesetzung [160] oder aber auch keine Mischbesetzung [119] finden. Zum Teil widersprechen sich die Daten für eine Verbindung. So lösen Pan *et al.* [119] die Struktur der Verbindung $\text{Ba}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$ ohne Mischbesetzung, während Khamaganova *et al.* [74] von Mischbesetzung sprechen. Laut des R-Wertes ist die Strukturlösung von Khamaganova *et al.* [74] mit 3,3 % der von Pan *et al.* [119] mit 7,43 % vorzuziehen, was auch in diesem Fall für eine Mischbesetzung spricht. Auch bei $\text{Ba}_3\text{Y}_3[\text{BO}_3]_4$ gehen Ma *et al.* [93] von Mischbesetzung, das trotz der großen Radienunterschiede zwischen Ba und Y [136], aus. Einen Hinweis darauf, ob die Mischbesetzung möglicherweise von der Abkühlungsrate nach der Synthese abhängig ist, lässt sich bisher nicht finden.

²Die Verknüpfung in \vec{a} ist durch die Drehung der Polyeder nur aller zwei Polyeder realisiert. Dadurch entstehen, wenn man so will, Ringstrukturen aus jeweils sechs Polyedern. Diese Ringe liegen leicht geneigt zur (010), da sich die beiden Ketten in \vec{c} -Richtung versetzt stapeln.

Da sich beide Strukturen bei verschiedenen SEE und EA wiederfinden lassen und Überschneidungen existieren, stellt sich die Frage nach der Richtigkeit einer der beiden Strukturvarianten. Die Arbeit von Zhang *et al.* [167] verweist darauf, dass nach dem Auftreten der systematisch ausgelöschten Reflexe beide Raumgruppen möglich sind, wie es auch aus den International Tables for Crystallography [11] hervor geht. Laut Mill *et al.* [101] verweist das Fehlen der systematisch ausgelöschten Reflexe auf die Raumgruppe $Pnam$. Mill *et al.* [101] belegen dies zusätzlich mit dem Fehlen des speziellen Effekts der Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation (SHG)), der bei azentrischen Verbindungen auftritt³. Dies ist jedoch kein eindeutiger Hinweis, da der Effekt auch nur sehr schwach ausgeprägt sein könnte. Nach Bambauer *et al.* [13] hingegen lässt sich an einer unter Druck versetzten Pulverprobe des $Ca_3Yb_2[BO_3]_4$ ein piezoelektrischer Effekt beobachten, der nur dann auftreten kann, wenn dem Borat die Raumgruppe $P2_1cn$ oder eine andere azentrische Raumgruppe zugewiesen wird. Betrachtet man nur die Sr- und die Ba-Verbindungen, so wurden die existierenden Lösungen für Sr-Strukturen fast ausschließlich von Abdullaev *et al.* veröffentlicht [3, 4, 6]. Daneben existieren noch Strukturösungen von Palkina *et al.* [112, 113] und von Zhang *et al.* [167]. Die aufgeführten Autoren weisen den Sr-Boraten die Raumgruppe $P2_1cn$ zu. Alle Lösungen für Ba-Verbindungen sind zentrosymmetrisch ($Pnam$), wie z. B. Yan *et al.* [160] oder Pan *et al.* [119] berichten. Die Verbindung $Ca_3Yb_2[BO_3]_4$ wird bei Bambauer *et al.* [13] als azentrisch, bei Mill *et al.* [101] als zentrosymmetrisch beschrieben. Bei Hinzuziehen von Pulverröntgendaten zu den Einkristalldaten existieren zu ein und derselben Verbindung unterschiedliche Ansichten (Pulverdaten z. B. [14, 76, 111]). Eine Klärung der Frage nach der Richtigkeit einer der beiden Raumgruppen ist an dieser Stelle nicht möglich.

Die meisten der genannten Borate der Form $EA_3SEE_2[BO_3]_4$ werden in Publikationen als kongruent schmelzend angegeben (Tabelle A.8, Tabelle ist unvollständig). An dieser Stelle sei jedoch nur die Schmelztemperatur von SGB genannt, die bei 1.450 °C [170] liegt und damit die höchste Schmelztemperatur für die Orthoborate konstituiert. Dieser Fakt ist für die Züchtung von Bedeutung, da ein Keim dieses Materials als möglicher

³Second Harmonic Generation, kurz SHG, ist ein spezieller Effekt in der Nichtlinearen Optik. Eine unter einem bestimmten Winkel in den Kristall eingestrahlte monochromatische Welle genügender Intensität wird beim Übergang in einen Kristall gebrochen. Durch entsprechend hohe elektrische Feldstärke der elektromagnetischen Welle (z. B. bei Lasern) kann bei azentrischen Kristallen Frequenzverdopplung beobachtet werden.

Ausgangskeim für die Züchtung von weiteren Orthoboraten Verwendung finden kann. Einige der Verbindungen sollen laut Literaturangaben nur in bestimmten Temperaturbereichen stabil sein. So ist das $\text{Ca}_3\text{Yb}_2[\text{BO}_3]_4$ laut Bambauer *et al.* [13] nur zwischen 1.155 und 1.275 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur schmilzt es, darunter soll es in $\text{Yb}[\text{BO}_3]$ und $\text{Ca}_3\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$ zerfallen. Es kann allerdings durch eine entsprechend schnelle Abkühlung erhalten bleiben. In wie fern dies für weitere, vor allem schwere SEE, zutrifft, ist nicht bekannt, jedoch ist laut Ma *et al.* [94] die Züchtung von $\text{Ba}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$, laut Shi *et al.* [138] die von $\text{Sr}_3\text{Lu}_2[\text{BO}_3]_4$ möglich, so dass sich eine Zersetzung vermutlich auf Ca-Verbindungen beschränkt.

2.2.3. Trierdalkali-Triseltenerdelement-Pentaborat – $\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$

Die Verbindung des $\text{La}_3\text{Ca}_3[\text{BO}_3]_5$ wurde erstmals von B. Kindermann [77] beschrieben. Er vermutete eine Isotypie mit Burbankit $((\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_3[\text{CO}_3]_5)$, einem dem Borat strukturell sehr ähnlichem Carbonat, das anstelle von isolierten $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen $[\text{CO}_3]^{2-}$ -Komplexionen beinhaltet. Der Ladungsausgleich erfolgt bei Burbankit über den Einbau einwertiger Kationen wie Na^+ anstelle von EA^{2+} . Beide Strukturen besitzen die Raumgruppe $\text{P6}_3\text{mc}$ und sind isotyp. In der Literatur wird vermehrt nur das $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$ erwähnt und beschrieben. De Vries *et al.* [36] berichten von $\text{Ca}_3\text{Gd}_3[\text{BO}_3]_5$ und $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$, ohne jedoch weiter auf strukturelle Fragen oder die Züchtung einzugehen. In wie fern noch weitere Verbindungen dieses Typs existieren, ist nicht bekannt.

Es existieren Strukturlösungen für das Calcium-Lanthan-Borat von Zhang *et al.* [168] und Zhou *et al.* [177]. Da der Arbeit von Zhang *et al.* [168] Daten eines Pulverdiffraktogramms, der von Zhou *et al.* [177] aber Einkristalldaten zugrunde liegen, soll im Folgenden die Arbeit von Zhou *et al.* zur Strukturbeschreibung heran gezogen werden (Abbildung 2.6).

Der strukturelle Aufbau dieses Borates ist recht einfach. Es besteht aus drei verschiedenen Bausteinen: den $[\text{BO}_3]$ -Dreiecken, den $[\text{CaO}_8]$ -Polyedern und dem zehnfach koordinierten Lanthan (bzw. anderen SEE). Es existieren drei verschiedene Borpositionen: zwei der $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen sind parallel der Fläche (001) orientiert, eines liegt gekippt zu dieser.

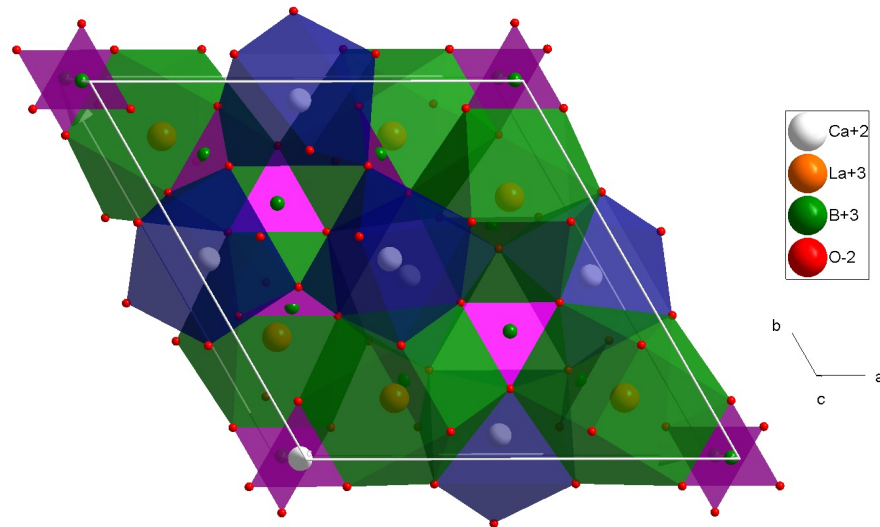


Abb. 2.6.: Struktur des $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$, Darstellung der \vec{a} - \vec{b} -Ebene etwa um 15° verkippt [177]

Die Literatur gibt keinerlei Hinweise, ob eine Mischbesetzung möglich wäre. Ähnlich wie Reuther *et al.* [127] bei $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$ nachweisen konnten, wäre es denkbar, dass bei Raumtemperatur keine Mischbesetzung auf den Ca- und La-Positionen der Struktur vorliegt.

Die thermodynamischen Daten, die Kindermann [77] berichtet, weisen dem $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$ eine peritektische Zersetzungstemperatur von 1.135°C zu. Es zerfällt nach Gleichung 2.1 wie folgt:



Zwar ist dieser Vorgang reversibel, aber die Schmelzpunkte der beiden anderen Phasen liegen weit höher, so dass eine Züchtung nach Czochralski unter Normaldruck nicht realisierbar ist.

2.2.4. Diseltenerdelement-Erdalkali-Pentaborat – $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$

Weitere strukturell interessante Borate sind die Verbindungen der Gruppe $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$. Sie wurde erstmals von Cao *et al.* [29] in Form von $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ dargestellt und charakterisiert. 2001 entdeckten Wu *et al.* [157] eine isostrukturelle Verbindung, das $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$. Wu *et al.* [157] sind bis heute die einzigen Autoren, die das Borat strukturell beschrieben haben. Im Gegensatz zu allen anderen hier angeführten

Boraten, besitzt dieses Borat keine isolierten $[\text{BO}_3]$ -Gruppen, sondern verkörpert eine recht komplexe Verbindung aus $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern (Abbildung 2.7).

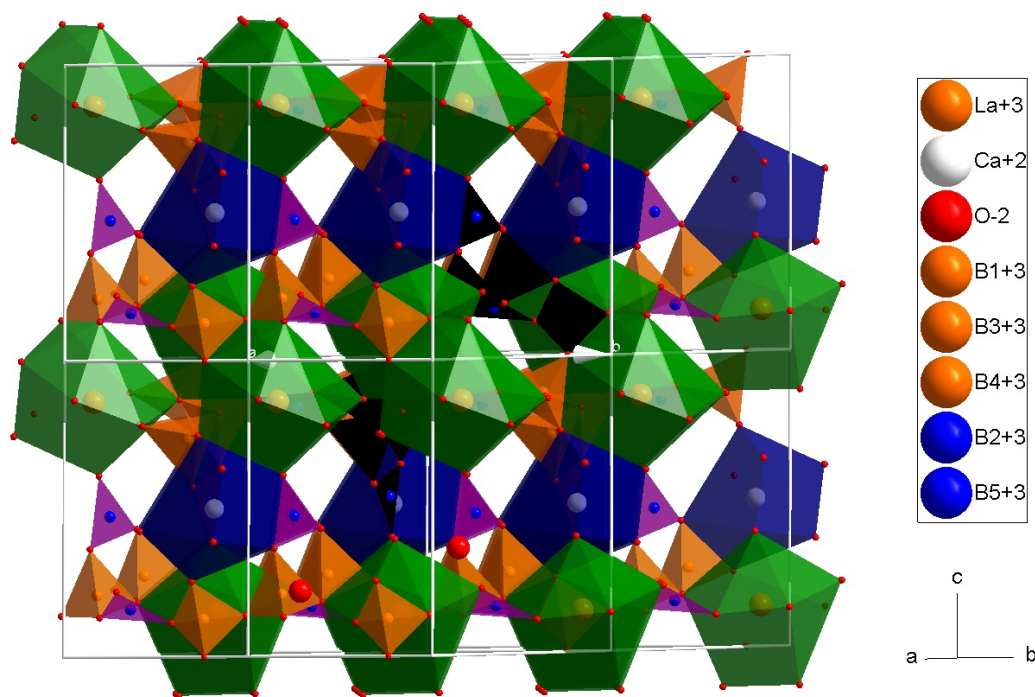
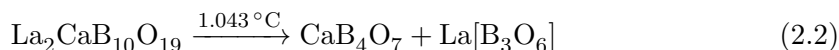


Abb. 2.7.: Projektion der $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ -Struktur als Polyederdarstellung, ca. 45° verkippt zur \vec{a} -Ebene, sichtbar werden die Verknüpfung der fünf Borateinheiten (schwarz) zum Grundbaustein B_5O_{12} der Struktur, nach Wu *et al.* [157]

Wie aus Abbildung 2.7 hervor geht, wurde die Schraubenachse 2_1 auf die \vec{a} -Achse gelegt. Wie in der vorher beschriebenen Boratstruktur ist Ca achtfach und La zehnfach koordiniert. Beide umgebenden Polyeder sind stark verzerrt und kettenförmig in \vec{b} -Richtung verknüpft. Die Ca- und La-Positionen (allgemeine Lagen) sind jeweils nur einfach vorhanden. Bor ist in drei verschiedenen Tetraedern und zwei Dreiecken lokalisiert, wobei diese zu einem losen Netzwerk verbunden sind, in der sich das Grundmotiv aus den fünf genannten Bausteinen ableiten lässt. Entsprechend kann von einem Gerüstborat (Klasse 6.ED) nach Strunz [140] gesprochen werden.

Da diese Punktgruppe monoklin-sphenoidal und laut Wu *et al.* [157] leicht aus der Schmelze züchtbar ist, ist eine optische Anwendung in verschiedenen Bereichen denkbar. Jedoch zeigen seine Daten von 2001, dass eine Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren schwierig sein dürfte, da das Borat bei 1.043°C peritektisch aufschmilzt [157].

2003 stellten Wu *et al.* ein entsprechendes Phasendiagramm auf [156]. Die peritektische Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Xu *et al.* [159] hingegen sprechen von einem kongruenten Schmelzverhalten bei 1.065°C . Die Kristalle werden entweder mittels TSSG⁴ [54, 124, 148, 156] oder aber mittels „Top Seeded Pulling Method“, wie es Xu *et al.* [159] oder auch Wu *et al.* [156] beschreiben, gezüchtet. Das letztgenannte Verfahren kann nun bedeuten, dass prinzipiell nach dem Czochralski-Verfahren oder einem verwandten Verfahren gezüchtet wurde. Dagegen spricht, dass beide Autoren etwa 30 % Überschuss an CaB_4O_7 zusetzen, um den Kristall zu synthetisieren. Dies spricht für eine Kombination von Lösungszüchtung und Czochralski-Verfahren, also TSSG. Es ist damit fraglich, ob eine reine Züchtung nach der Czochralski-Methode möglich ist, denn aufgrund der angeführten Daten ist davon auszugehen, dass $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ inkongruent schmilzt. Bei $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ kann laut Cao *et al.* [29] ebenfalls von einer peritektischen Zersetzung, beginnend bei 983°C , gesprochen werden. Für weitere Verbindungen diesen Typs liegen bisher noch keine Beschreibungen über Struktur und Temperaturverhalten vor.

2.2.5. Tetraerdalkali-Seltenerdelement-Oxo-Triborat – $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$

$\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ wurde zuerst von Khamaganova *et al.* [73] beschrieben, die es als „calcium samarium oxide borate“ bezeichneten und die chemische Formel $\text{Ca}_8\text{Sm}_2[\text{O}(\text{BO}_3)_6]$ verwendeten. Die Entdeckung war eher zufällig, da die Arbeitsgruppe um Khamaganova $\text{Ca}_3\text{Sm}_2[\text{BO}_3]_4$ synthetisieren wollte, dabei aber das Oxyborat, neuer auch Oxoborat genannt, entstand. Norrestam *et al.* [108] wiesen dem $\text{Ca}_4\text{Sm}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ später die heute verwendeten Zellparameter zu und gaben die Formel $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ an. Seither

⁴TSSG ist die Abkürzung für Top Seeded Solution Growth, einem Züchtungsverfahren, bei dem eine Schmelze, die das zu züchtende Material in sich löst, langsam abgekühlt wird. Es kommt zum Ausfall der zu züchtenden Substanz bei Übersättigung. Durch Einbringen eines Keimes (heterogen oder homogen) kann die Kristallisation gesteuert werden. Das Verfahren stellt eine Kombination aus Lösungszüchtung und Czochralski-Verfahren dar. Diese Methode wird angewandt, wenn ein Material in einem binären, eutektischen System ein peritektisches Verhalten zeigt und damit eine das Phasendiagramm aufspannende Komponente als Solvent dienen kann. Im Falle des $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ wäre der Solvent CaB_4O_7 .

wurden aus den verschiedensten Motiven immer wieder Verbindungen der Gruppe der Oxoborate gezüchtet und untersucht. Entsprechend existieren Strukturlösungen für eine Reihe von Verbindungen, wobei hier vor allem $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$, $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ und $\text{Ca}_4\text{Y}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ zu nennen sind.

Die Verbindung $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ konnte erfolgreich in der Diplomarbeit von Reuther [125] synthetisiert werden und eine Strukturbestimmung sowie weitere Daten wurden bereits publiziert [127]. Da es sich bei allen genannten Oxoboraten um isostrukturelle Verbindungen handelt, soll die Beschreibung anhand der La-Oxoborat-Struktur vorgenommen werden (Abbildung 2.8).

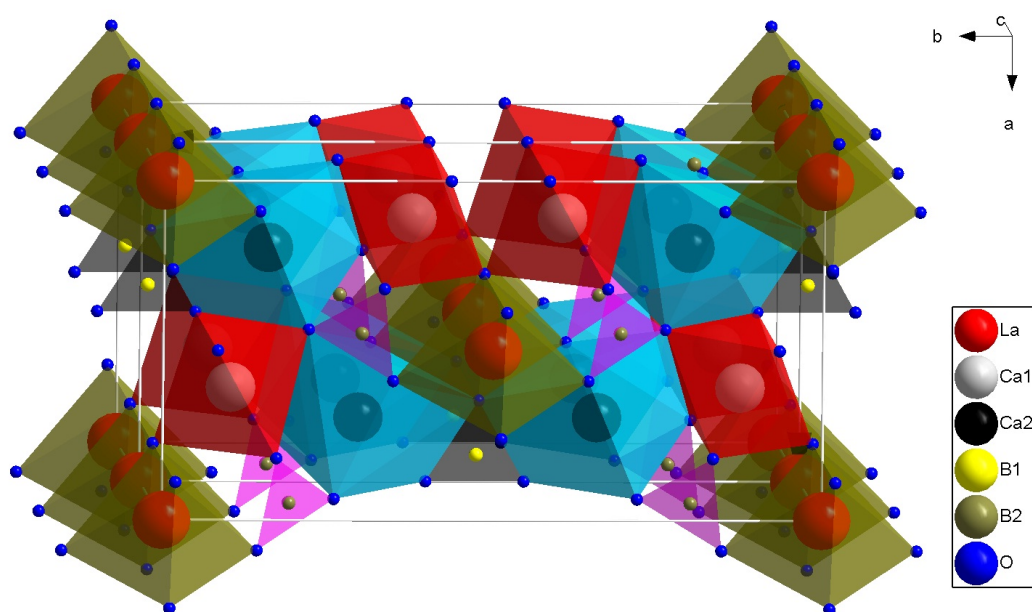


Abb. 2.8.: Projektion der Elementarzelle des $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ auf die leicht gekippte $\vec{a}-\vec{b}$ -Ebene, Polyederdarstellung, zu sehen sind die Verknüpfungen der Polyeder, vgl. Reuther *et al.* [127]

Die Struktur besteht aus vier verschiedenen Kationen-Sauerstoff-Polyedern: isolierten $[\text{BO}_3]$ -Gruppen, verzerrten Ca- und La-Oktaedern und achtfach koordiniertem Ca. Die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe C_1m_1 .

Wie aus einigen Publikationen hervor geht, werden für die Strukturen einerseits Mischbesetzungsfaktoren zwischen Ca und La angegeben [61, 85], andererseits wird nicht von Mischbesetzung ausgegangen [104, 127, 166]. An der Messung am $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ zeigt sich, dass zumindest für diese Verbindung keine Mischbesetzung vorliegt. Das Gleiche

kann für $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ angenommen werden, wie z. B. Möckel [99] und Mougél *et al.* [104] zeigen. Für Y anstelle von SEE ist nur eine Mischbesetzung bekannt [85].

Das strukturelle Verhalten der Oxoborate bei steigender Temperatur ist in Publikationen unterschiedlich diskutiert. Es wird sowohl von wie auch gegen Festphasenumwandlungen gesprochen. Ebenso wird auch das Schmelzverhalten der Oxoborate im Hinblick auf dessen Kongruenz bzw. dessen Inkongruenz erörtert. Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Boraten gehen die Angaben dahin, dass sowohl für die großen als auch für die kleinen Seltenerden bzw. Yttrium inkongruentes Schmelzverhalten angegeben wird (z. B. [64, 80, 91, 161]). Es konnte jedoch anhand einer DSC-Analyse nachgewiesen werden, dass das La- [127] und das Gd-Oxoborat [99] einen wohl definierten Schmelzpunkt besitzt. Laut Xia *et al.* [158] gilt dies auch für $\text{Ca}_4\text{Er}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$, laut Zhang *et al.* [165] ebenso für $\text{Ca}_4\text{Sm}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$. Für $\text{Ca}_4\text{Y}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$, vom Radius her den schweren SEE ähnlich, sind die Angaben nicht eindeutig. Klimm *et al.* [80] illustrieren das Aussehen des Phasendiagramms, in dem von einem Peritektikum ausgegangen wird. Vivien *et al.* [147] beweisen mit ihrer DTA-Aufnahme genau das Gegenteil. Sie gehen von kongruentem Schmelzverhalten aus und interpretieren die Peaks unterhalb 1.510°C als displaziven Phasenübergang. Eine Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren ist demnach möglich, wie auch eine Vielzahl von Veröffentlichungen hierzu bestätigt.

Daneben ist zumindest für das $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ durch die Dissertation von Möckel [99] ein Phasenübergang höherer Ordnung bei ca. 860°C bekannt. Es ist nicht vollständig geklärt, wie die Struktur oberhalb der Übergangstemperatur vorliegt.

2.3. Zusammenfassung und Wahl des zu züchtenden Materials

Für die Czochralski-Züchtung benötigt man eine kongruent schmelzende Substanz [155]. Die Verbindungen des Typs $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$ und $\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$ weisen inkongruentes Schmelzverhalten auf. Sie fallen damit für eine Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren außer Betracht. Anhand der ermittelten Daten aus der Literatur sind demnach prinzipiell drei Verbindungen für die Züchtung, die dieser Arbeit zugrunde liegt, in die engere Auswahl einzubeziehen. Dazu gehören das $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$, $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ und $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$. Die Verbindungen des Typs $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ wurden bereits von mehreren Gruppen gezüchtet und charakterisiert, können daher ebenfalls von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$ und $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ lassen sich

prinzipiell nach dem Czochralski-Verfahren synthetisieren. Beim Typ $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ fiel eine Wahl auf die azentrischen Verbindungen, da sie die interessanteren Eigenschaften aufweisen und dazu wesentlich weniger Daten vorhanden sind. Hier sind vor allem die Verbindungen Ba-Sc, Ba-Lu, Ba-Yb und Ba-Tm von Interesse, da Cox *et al.* [33] für sie kongruentes Schmelzverhalten angeben. Die Verbindungen des Typs $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ sind chemisch enorm vielfältig, die Daten dazu jedoch lückenhaft. Trotz dessen, dass beide Verbindungstypen weiterer Charakterisierung bedürfen, fiel die Wahl auf die Gruppe der $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$. Die Verbindungen sind aufgrund ihrer chemischen Vielfalt und dem Fehlen einiger grundlegender Kenntnisse zu thermischen, optischen und strukturellen Eigenheiten sowie aufgrund günstigerer Preise der Edukte ein interessantes und wichtiges Forschungsgebiet. Sie sind in Form von SGB, wie in Kapitel 1 beschrieben, die Zielverbindungen dieser Arbeit.

2.4. Phasendiagramme zu $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO}$

Zum System $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ finden sich in der zugänglichen Literatur bisher keine Phasendiagramme. Es gibt jedoch einige Ansätze zur Aufstellung der ternären Phasendiagramme anderer SEE, so z. B. von Dzhrinskii *et al.* zu Ho [40] oder Nd [41]. Diese Phasendiagramme stellen nicht vollständige isotherme Schnitte bei 1.100°C dar (beispielhaft Abbildung 2.9).

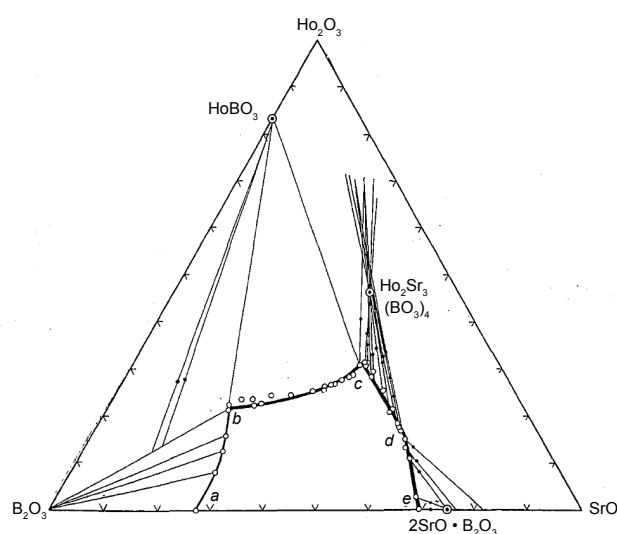


Abb. 2.9.: Ternäres Phasendiagramm der Komponenten $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO}$, isothermer Schnitt bei 1.100°C , nach Dzhrinskii *et al.* [40]

Bekannte binäre Verbindungen zwischen B_2O_3 und SrO , wie z. B. SrB_2O_4 [82], sowie zwischen SEE_2O_3 und SrO , wie z. B. $SrHo_2O_4$ [18], und vermutlich auch zwischen SEE_2O_3 und B_2O_3 [42, 58] sind in den genannten Phasendiagrammen nicht aufgeführt und als ternäre Phase nur die entsprechende $Sr_3SEE_2[BO_3]_4$ -Verbindung eingetragen. Als zweite ternäre und synthetisierte Phase ist das $Sr_3SEE[BO_3]_3$ zu nennen (z. B. Schaffers *et al.* [134]). Zu SEE_2O_3 – B_2O_3 – CaO -Phasendiagrammen existieren mehrere Arbeiten zur Abgrenzung einzelner Existenzgebiete von binären und ternären Phasen [58, 76, 166]. Dazu hat vor allem Kindermann [76] in seiner Dissertation grundlegende Arbeit geleistet. Zhang *et al.* [166] veröffentlichten in ihrer Arbeit einen vermutlich vollständigen isothermen Schnitt durch das System La_2O_3 – B_2O_3 – CaO . Demnach existieren neben dem $Ca_3La_2[BO_3]_4$ vier weitere ternäre Phasen, unter anderem $Ca_4La[O](BO_3)_3$. Phasendiagramme mit Ba als EA finden sich beispielsweise bei Bananyarly *et al.* [15], wobei die Verbindungen $Ba_3La_2[BO_3]_4$ und die vermutete Verbindung $BaLa_2B_{10}O_{19}$ berichtet werden. Die bekannte Verbindung $Ba_3La[BO_3]_3$ [71] wird im Phasendiagramm von Bananyarly *et al.* [15] nicht berichtet.

Es kann vermutet werden, dass das ternäre Phasendiagramm Gd_2O_3 – B_2O_3 – SrO ein ähnliches Aussehen wie das in Abbildung 2.9 besitzt, wobei es mindestens um die Phase $Sr_3Gd[BO_3]_3$ [116] und sämtliche binären Phasen erweitert werden muss (z. B. [58]). Eine Aussage über die Existenzgebiete der Phase $Sr_3Gd_2[BO_3]_4$ ließ sich bislang nicht finden. Von $Ca_3Yb_2[BO_3]_4$ ist bekannt, dass es bei $1.155^\circ C$ peritektisch zerfällt [13]. Von anderen $EA_3SEE_2[BO_3]_4$ -Verbindungen ist dies bisher nicht publiziert. Ein Hinweis darauf, dass sich das Existenzgebiet von SGB und vermutlich auch vielen weiteren Boraten der $EA_3SEE_2[BO_3]_4$ -Gruppe von Raum- bis Schmelztemperatur erstreckt, liefern die vielen erfolgreich durchgeführten Kristallzüchtungsversuche (z. B. [94, 101, 115, 138, 145, 152, 169, 170]).

3. Grundlagen zur Kristallzüchtung

Die Züchtung von Boraten ist auf vielerlei Art und Weise möglich. Das für diese Arbeit wichtige Czochralski-Verfahren sowie auch ein kurzer geschichtlicher Überblick soll ein tieferes Verständnis für die Bedeutung des Czochralski-Verfahrens und auch der Borate als Nutzkristalle ermöglichen.

3.1. Grundlagen und Entwicklung des Czochralski-Verfahrens

Das Verfahren ist eine Tiegelmethode, bei der ein Kristall mithilfe eines orientierten Keims durch Ziehen aus der Schmelze gewonnen wird. Die Züchtung eines solchen Kristalls besteht im Allgemeinen aus drei Teilen: dem Ziehen des Halses, dem Verbreitern des Kristalls und dem Ziehen des eigentlichen Kristallkörpers, meist in Form eines Zylinders. Zunächst wird die Schmelze homogenisiert, danach der Keim in Schmelze eingebracht. Der Keim verbleibt eine Zeit auf gleicher Höhe in der Schmelze, um die Leistung anzupassen und ein Gleichgewicht zwischen Abschmelzen und Auskristallisieren zu schaffen (im Falle des SGB etwa bei Schmelztemperatur). Mit Beginn der Züchtung und damit des Anhebens des Keimes von der Schmelze wird ein Ungleichgewicht zugunsten der Kristallisation geschaffen. Die Züchtung wird im Regelfall im Ostwald-Miers-Bereich durchgeführt, das heißt in einem Temperaturbereich knapp unterhalb der Schmelztemperatur, in dem es noch nicht zur Keimbildung kommt, Kristallisation jedoch schon möglich ist.

Je nach zu züchtendem Material und dessen chemischer Komplexität muss die Ziehgeschwindigkeit gewählt werden. Metalle können gegenüber Isolatoren oder gar mehrkomponentigen Oxidsystemen, wie im Falle des SGB, bis zu 1.000 Mal schneller gezüchtet werden (ca. 100 mmh^{-1}) [155]. Wird der Keim angehoben, reißt die Schmelze nicht einfach ab, sondern bleibt durch die Oberflächenspannung am Kristall anhaften und kristallisiert aus. Um das zu erreichen, wird durch die Steuereinheit die Leistung über

die Gewichtszunahme kontrolliert und eingestellt und damit indirekt die Form des Meniskusses festlegt. Weitere wichtige Einflussgröße ist in diesem Zusammenhang auch die Ziehrichtung sowie auch die Rotation des Kristalls. Der Tiegel sowie der Keim sollten sich idealer Weise in einem rotationssymmetrischen Temperaturfeld befinden. Praktisch ist dies nur schwer realisierbar. Die gleichmäßige Rotation beeinflusst mehr oder minder stark die Konvektion in der Schmelze und damit auch das Temperaturfeld. Mithilfe der Rotationsfrequenz lässt sich auch die Form der Phasengrenze beeinflussen. Dies ist aber im Fall mehrkomponentiger oxidischer Kristalle nicht nötig, da sich durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit eine flache Phasengrenze ausbildet [155]. Nachdem die gewünschte Größe des Kristalls erreicht ist, muss er aus der Schmelze abgezogen werden. Dies geschieht im Regelfall durch eine drastische Erhöhung der Temperatur oder Ziehgeschwindigkeit. Eine dem System „Kristall-Apparatur“ angepasste Abkühlzeit schließt den Prozess ab.

Das Verfahren wurde von Jan Czochralski [34] erfunden. 1916 erarbeitete er eine Methode zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen, die 1917 veröffentlicht wurde. Er stellte fest, dass der so gezogene Draht einkristallin war. Die Methode, die er dazu benutzte, diese Einsicht zu gewinnen, hatte einen sehr einfachen Aufbau. Sie lässt sich damit beschreiben, dass er einen Keim aus Glas mit ein wenig Metall an der Spitze in eine Schmelze eintauchte. Nach kurzer Homogenisierung und mit Erreichen der Schmelztemperatur zog er den Keim mit gleich bleibender Geschwindigkeit aus der Schmelze. Er stellte fest, dass die Form des Meniskusses entscheidend dafür ist, dass ein stabiles Wachstum erreicht wird. 1921 synthetisierte Gomperz [51] profilierte Einkristalle mit Hilfe eines auf der Schmelze schwimmenden Glimmerplättchens und unter Zuhilfenahme der von Czochralski entwickelten Methode. Schon 1923 wurde das Verfahren, das Czochralski anwendete, von Grüneisen und Goens [53] als das „Czochralski-Verfahren“ bezeichnet. In den darauf folgenden Jahren genügten aber die mit der einfachen Anlage von Czochralski gezüchteten drahtförmigen Einkristalle kaum noch den Anforderungen an das zu untersuchende Metall bzw. an die Legierung. So wurde die Methode weiter entwickelt. Glocker und Graf [48] konstruierten eine Anlage, die induktiv geheizt wurde und unter Vakuum arbeitete. Sie erzeugten mit dieser Anlage orientierte Einkristalle mit Durchmessern von mehreren Millimetern. Die Bedeutung des Verfahrens verlor sich nach einer intensiven Zeit der Untersuchung von Metall-Einkristallen. Erst 1949 berichten Bo-

ros *et al.* [23] von der Züchtung von V_2O_5 durch Herausziehen aus dem Schmelzfluss. Sie nannten es zwar nicht Czochralski-Verfahren, aber in der Arbeit von Nassau *et al.* [107] wird es in diesem Zusammenhang erwähnt. Teal und Little [35] stellten auf einer Konferenz der „American Physical Society“ 1950 die Züchtung von Germanium-Einkristallen vor. Sie bezogen sich dabei auf die von Czochralski entwickelte Methode, wobei sie das Verfahren den Bedingungen zur Züchtung weniger gut leitfähigen Materials anpassen mussten, sprich den Temperaturgradienten erniedrigten und ein möglichst stabiles radiales Temperaturfeld herstellten.

Seit dieser Zeit wurde die Methode vor allem im Hinblick auf die Gerätetechnik ausgebaut. Durch verbesserte Kontrolle der Temperaturbedingungen und dem Erreichen sehr langsamer Ziehgeschwindigkeiten konnten Nassau *et al.* [107] 1960 den ersten oxidischen und makrodefektfreien Kristall des $CaWO_4$ erzeugen. Später entwickelten Bardsley *et al.* [16] die entscheidende Möglichkeit, die Leistung des Geräts sehr exakt über die ständige Gewichtszunahme des Kristalls zu kontrollieren. Dadurch war und ist es möglich, durch präzise Steuerung des Verfahrens Einkristalle recht hoher Qualität zu erzeugen. Vor der Entdeckung dieses Zusammenhangs konnte nur eine manuelle Prozesskontrolle erfolgen.

Es ergibt sich für die Czochralski-Methode ein weites Anwendungsspektrum. Durch Variation von Druck und Atmosphäre und der verbindungsspezifischen Größen (Translation, Rotation u. w.) lässt sich das Feld nochmals erweitern. Eine zusätzliche Möglichkeit, auch flüchtige Substanzen zu züchten, besteht in der Abdeckung der Schmelze mit einer weiteren inerten Schmelze, die mit der abgedeckten Schmelze nicht reagiert [100]. Als wichtiges Detail sei an dieser Stelle noch die recht gute Prozesskontrolle gegenüber anderen Verfahren, wie dem Bridgeman-Verfahren⁵ erwähnt. Die Züchtung von Kristallen ist vor allem durch die Möglichkeit der direkten Beobachtung des Prozesses per Auge beeinflussbar, beziehungsweise ist ein Erfolg dadurch abschätzbar. Dieser Vorteil in Kombination mit hohen erreichbaren Ziehgeschwindigkeiten, auch an mehrkomponentigen Systemen, und der Erzeugung hochreiner Kristalle macht das Verfahren für die

⁵Das Bridgeman-Verfahren ist eine Tiegelverfahren, bei dem der Kristall aus der Schmelze gezüchtet wird. Im Gegensatz zum Czochralski-Verfahren wird nicht der Kristall bewegt, sondern das Temperaturfeld um den Schmelztiegel. Keim und Schmelze befinden sich in einem starren, geschlossenen Tiegel. Der benötigte Temperaturgradient wird durch bewegen dieses starren Systems durch das Heizelement erzeugt. Das Heizelement ist meist in Segmenten regelbar [155].

verschiedensten zu synthetisierenden Festkörper sehr interessant. Dies ist am Beispiel des Siliciums gut zu belegen, denn es wird zu 95 % nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet [43]. Schon 1988 bezeichneten Wilke *et al.* [155] das Verfahren als das am weitesten entwickelte und wichtigste Verfahren zur Züchtung qualitativ hochwertiger Kristalle.

3.2. Entwicklung der Kristallzüchtung von Boraten

Die Vielfalt unter den wirtschaftlich nutzbaren Boraten steigt ständig an. Die Gruppe der EAO-SEE₂O₃-Borate (Erdalkalioxid-Seltenerdoxid-Borate), wurde in den letzten Jahren und Jahrzehnten häufig untersucht. Die Ursache hierfür liegt in den bemerkenswerten und positiven Eigenschaften (z. B. vielfältige Dotiermöglichkeiten, teilweises Auftreten azentrischer Raumgruppen⁶, gute Züchtbarkeit) dieser Gruppen.

Die Untersuchung und Entwicklung von technisch nutzbaren Boraten begann etwa Ende der 1950er bis Anfang der 1960er Jahre. Anfangs untersuchte man natürliche Minerale auf ihre Eigenschaften und ihre Synthetisierbarkeit, so z. B. Colemanit, ein kettenförmiges Calciumborathydrat [154] (oder Triborat nach Strunz [140]). Vor allem aber wurden Alkali-Borat-Gläser in Hinblick auf ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten geprüft, unter anderem auf ihre Verwendbarkeit als Lasermaterialien [130]. Wurden anfänglich hauptsächlich Zweikomponentensysteme erforscht (z. B. Li₂O–B₂O₃ [132]), kamen Ende der 1960er Jahre auch Dreikomponentensysteme hinzu. Besonders Kindermann [76] leistete auf dem Gebiet der Komponentensysteme EAO-SEE₂O₃–B₂O₃ Pionierarbeit. Schon vor dieser Arbeit versuchten Dzhurinskii *et al.* [40] innerhalb dieses Systems Borate darzustellen. Weiterhin züchteten sie kleine Kristalle von Sr₃Dy₂[BO₃]₄ aus der Schmelzlösung, einem Monoborat mit [BO₃]^{3–}-Komplexion, und versuchten dessen Struktur zu beschreiben.

Erste Kristallzüchtungsversuche an Boraten nach dem Czochralski-Verfahren wurden bereits 1977 durch Garret *et al.* [47] an dem Zweikomponentensystem Li₂O–B₂O₃ durchgeführt. Jedoch konnten keine makrodefektfreien Kristalle gezüchtet werden. Dies gelang erst in den 1990er Jahren an Lithiumtetraborat Li₂B₄O₇ durch andere Arbeitsgruppen (z. B. Łukasiewicz und Majchrowski [92]).

⁶Einen guten Überblick liefert Becker [21].

In den 1980er Jahre wurde begonnen, neben dem Lithiumtetraborat das β -BaB₂O₄ für technische Zwecke zu züchten [8], auch wenn Brixner *et al.* [25] diese Verbindung schon 1968 erfolgreich in Form von Einkristallen synthetisierten. Da β -BaB₂O₄ die Tieftemperaturmodifikation darstellt [62], wurde dieses Material anfänglich nur mithilfe der Flux-Methode (z. B. TSSG) dargestellt. Itoh *et al.* [62] versuchten die Darstellung eines Einkristalls nach dem Czochralski-Verfahren, jedoch ohne Erfolg. Erst Kouta *et al.* [81] gelang eine Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren, in dem sie den Temperaturgradienten stark erhöhten und damit direkt die in diesem Fall metastabile β -Phase auskristallisieren konnten. Mit diesen beiden Verbindungen, dem Lithium-Tetraborat und dem β -Bariumborat, liegen zwei für die Optik wichtige Phasen, die vor allem im optisch nichtlinearen Bereich Einsatz finden, vor.

In den 1980er Jahren wurden ebenfalls erneut die Dreikomponentenverbindungen EA₃SEE₂[BO₃]₄ untersucht und gezüchtet. Beginn die Züchtung anfangs erneut aus der Schmelzlösung [160], wurden ab 1998 erste Kristalle durch Mill *et al.* [101, 102] nach dem Czochralski-Verfahren synthetisiert. Die meisten Arbeiten zu dieser Boratgruppe finden sich jedoch erst nach 2004 und konzentrieren sich vor allem auf die Züchtung von mit SEE₂O₃-dotierten Einkristallen zur Anwendung als Lasermaterial, z. B. [145, 149, 151, 169]. Nach wie vor fehlen sowohl grundlegende Daten zur Struktur einiger dieser Borate als auch zu physikalischen Kenngrößen wie z. B. Schmelz- und Kristallisationsverhalten, optische und mechanische Kenngrößen.

1989 entdeckten Thompson *et al.* [144] eine neue Verbindung der Art EA₃SEE[BO₃]₃, wobei anstatt des SEE₂O₃ Sc₂O₃ verwendet wurde. Auch hier wurden erste Kristalle aus der Schmelzlösung hergestellt und später durch Haumesser *et al.* [56] ein Einkristall des Sr₃Y[BO₃]₃ nach Czochralski gezüchtet. Die Lösungszüchtung war anfänglich favorisiert. Hauptgrund hierfür ist, dass das Schmelzverhalten von verschiedenen Verbindungen nicht bekannt war, denn gerade die Sc-Sr- oder Sc-Ba-Verbindungen schmelzen laut Haumesser *et al.* [56] inkongruent. Cox *et al.* [33] hingegen veröffentlichten schon 1994 Daten, nach denen die Ba-Verbindungen kongruent schmelzen, jedoch teils einen Phasenübergang zeigen. Cox *et al.* [33] betrachteten dabei die chemisch reinen Verbindungen, Haumesser *et al.* [55] hingegen mit Yb dotierten, was den Unterschied im Schmelzverhalten erklären könnte. Von Interesse ist diese Boratgruppe daher vor allem

wegen ihrer strukturellen Vielfalt. Gerade die zuletzt genannten Ba-Verbindungen zeigen eine azentrische Struktur, während andere Glieder die Raumgruppe $R\bar{3}$ aufweisen.

Khamaganova *et al.* [73] entdeckten 1991 ein neues Borat der Zusammensetzung $\text{Ca}_8\text{Sm}_2[\text{O}_2|(\text{BO}_3)_6]$. Norrestam *et al.* [108] bezeichneten es als Oxyborat oder auch Oxoborat und wiesen ihm die heute gültige Formel $\text{Ca}_4\text{SEE}_2[\text{O}|(\text{BO}_3)_3]$ zu. Das Oxoborat besitzt eine azentrische Struktur. Aka *et al.* [9] gelang 1996 erstmals die Synthese des Oxoborates durch das Czochralski-Verfahren. Das kongruent schmelzende $\text{Ca}_4\text{SEE}(\text{BO}_3)_3$ (SEE=Gd, La) zeigt keinerlei Phasenübergänge erster Ordnung im kristallinen Zustand [99, 125, 147]. Durch die azentrische Struktur ist es ein physikalisch interessantes Material, da es sowohl in Sensorik als auch Optik eingesetzt werden kann [17, 141]. Dazu liegen schon entsprechende an unserem Institut angefertigte Arbeiten vor [99, 110, 126].

Einige weitere wichtige Borate, wie das BiB_3O_6 , wurden durch Abkühlung der Schmelze mit einem arteigenen Keim [87, 88], das $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren⁷ [103] oder das LiB_3O_5 nach dem Schmelzlösungs-Verfahren [139] gezüchtet. Sie alle sind in Optik und Sensorik einsetzbar, da sie ebenso wie das Oxoborat die notwendigen physikalischen und optischen Parameter aufweisen.

Ab dem Jahr 2000 nimmt die Vielfalt der Arbeiten stark zu. Es handelt sich im Grunde meist um Borate der Alkalien oder Erdalkalien mit verschiedenen Mischungsverhältnissen oder um Mischborate der Alkalien/Erdalkalien mit Seltenen Erden. Neben den Erdalkalien können weitere dreiwertige Ionen eingebaut werden, zum Beispiel die des Aluminiums oder Eisens, neben den Seltenerdelementen vor allem Yttrium, untergeordnet z. B. Scandium oder Gallium. Weiterhin kommen anstatt der Erdalkalioxide zweiwertige Ionen wie Pb^{2+} oder Cu^{2+} in Frage [19]. Die meisten Borate sind für optische Zwecke oder, bei entsprechender Symmetrie, als piezoelektrische Kristalle anwendbar. Nur wenige Borate, wie etwa das $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, verfügen neben piezoelektrischen Eigenschaften auch über magnetische Eigenschaften, dies aufgrund des Einbaus des Fe^{3+} -Ions [122]. Das folgende

⁷Das Nacken-Kyropoulos-Verfahren ist eine Tiegelmethode und dem Czochralski-Verfahren verwandt.

Jedoch wird ein gekühlter Keim in eine Schmelze, die sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes befindet, eingebracht und dieser vorerst nicht angehoben. Durch dessen Temperatur und die kontinuierliche Kühlung beginnt die Schmelze im Tiegel auszukristallisieren. Danach wird die Temperatur der Schmelze langsam abgesenkt und der Kristall wächst weiter. Eine (zum Teil ruckartige) Bewegung des wachsenden Kristalls aus der Schmelze heraus führt durch einen entsprechenden Temperaturgradienten zu einem weiteren Wachstum. Der Vorteil der Methode ist die Erzeugung hochreiner, jedoch oft verspannter Kristalle, die unter anderem Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen [22, 155].

Schema (Abbildung 3.1) soll einen Überblick über die Erdalkali-Seltenerdelement-Borate geben. Dabei wird vor allem auf Verbindungen eingegangen, die für diese Arbeit relevant sind, um eine gewisse Übersichtlichkeit zu wahren. Daneben sind noch weitere Borate, die eine chemische Verwandtschaft mit den EA-REE-Boraten aufweisen, eingeschlossen. Abbildung 3.1 kann dabei keinesfalls als vollständig aufgefasst werden. Zum Beispiel wäre bei den Oxoboraten neben dem $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$ das $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$ aufzuführen [52]. Diese Verbindungen können zum Teil ebenfalls nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden und besitzen vorteilhafte Strukturen, die eine Anwendung in Optik und Sensorik ermöglichen.

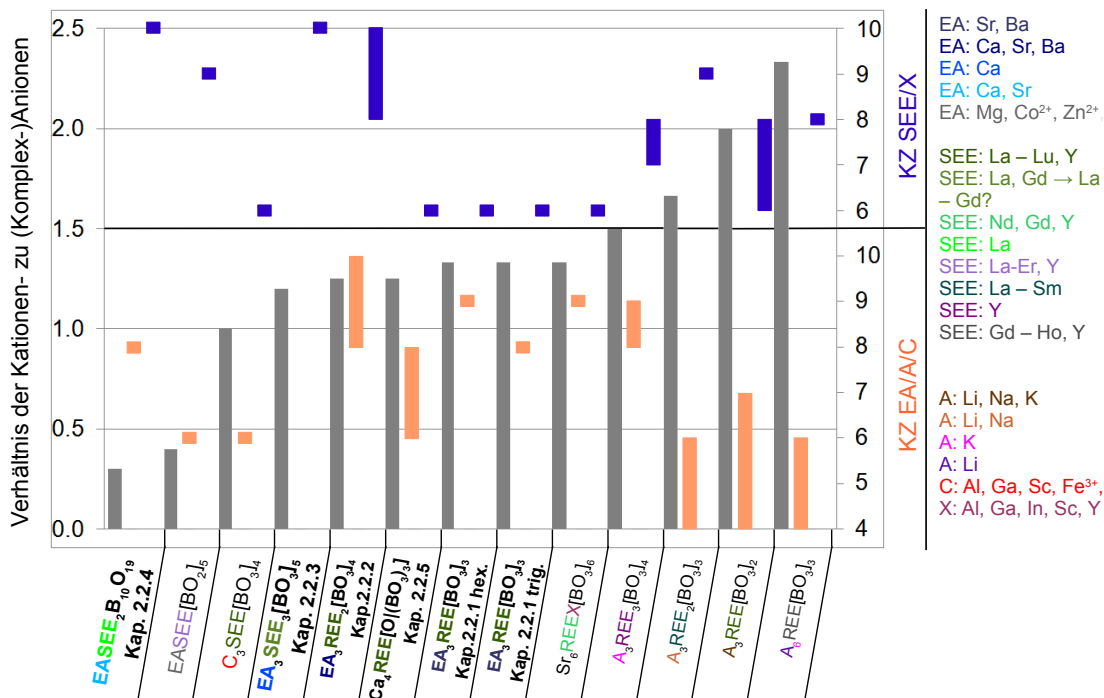


Abb. 3.1.: Überblick über die Vielfalt von Boraten in den Systemen $\text{A}^+/\text{EA}^{2+}/\text{B}_x^{3+}\text{O}_y-\text{SEE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Die Borate sind dem Verhältnis der Kationen zu (Komplex-)Anionen (graue Balken) sortiert. Die Koordinationszahlen (KZ) der SEE- (blau) und EA-Kationen (orange) sind in das Diagramm einbezogen. Die für diese Arbeit relevanten EAO- $\text{SEE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ Verbindungen sind fett markiert, daneben sind chemisch verwandte Verbindungen dargestellt. Die Farbkodierung zeigt die Vielfalt der Verbindungsklassen auf, die Verbindungen $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ (trigonal) und $\text{Sr}_6\text{SEEX}[\text{BO}_3]_6$ sind isostrukturell [1, 2, 5, 7, 12, 24, 29–31, 33, 39, 44–46, 59, 61, 63, 67, 71–73, 76, 84, 89, 90, 96, 97, 108, 116, 117, 121, 131, 133, 144, 159, 160, 162, 168, 175, 178].

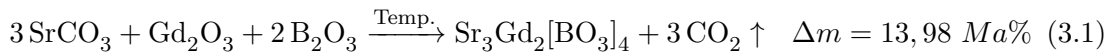
Die enorme Vielfalt an Boraten und die steigende Zahl an Veröffentlichungen zeigen deutlich deren Potential als optische Bauelemente, aber auch als Sensoren, z. B. Drucksensoren. Daher erscheint die Züchtung und weitere Erforschung der Borate ein sinnvolles Ziel. In vielen Anwendungen der Optik/Sensorik sind Einkristalle vonnöten, da meist spezielle Eigenschaften genutzt werden, die richtungsabhängig sind.

3.3. Angaben zur Züchtung der Verbindungen

„EA₃SEE₂[BO₃]₄“

Die Betrachtung bisheriger Züchtungsversuche des EA₃SEE₂[BO₃]₄ setzt die Kenntnis über die Schmelztemperaturen voraus. Sie sind im Anhang in Tabelle A.8 aufgeführt. Laut Zhang *et al.* [170] beträgt der Schmelzpunkt von SGB 1.450 °C. Eine Untersuchung sollte mit diesem Borat beginnen, da es den höchsten Schmelzpunkt des Verbindungstyps besitzt. Damit kann es als Keimmaterial für weitere Züchtungsversuche anderer Verbindungen der Gruppe dienen. Die vorhandenen Veröffentlichungen lassen darauf schließen, dass eine Züchtung erfolgversprechend sein wird [60, 170, 172, 173]. Die in Publikationen gemachten Angaben zur Züchtung des SGB sind sehr begrenzt und eine intensive Diskussion über eine erfolgreiche Züchtung kaum wahrnehmbar. Weitere Angaben können bedingt von den anderen Verbindungen des EA₃SEE₂[BO₃]₄ zum Vergleich herangezogen werden. Tabelle 3.1 fasst sowohl die verschiedenen Sinter- als auch die Züchtungsbedingungen zusammen.

Wie aus Tabelle 3.1 hervorgeht, sintern alle Arbeitsgruppen die Edukte zu SGB. Die Sinterung ist nötig, um das CO₂ des SrCO₃ sowie Wasser frei zu setzen und das SGB zu erzeugen (Gleichung 3.1).



B₂O₃ enthält aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften einen geringen Anteil an Wasser. Dies bestätigen TG-Analysen des Materials [105, 127]. Der Wasseranteil wird während der Sinterung freigesetzt. Interessant ist die Erklärung für die Verwendung von Boroxid-Exzess. Die in Tabelle 3.1 genannten Autoren Zhang *et al.* [170] und Wei *et al.* [150] gehen von einer Verdampfung während des Sinter- oder Züchtungsprozesses aus. Reuther *et al.* [127] konnten, wie oben angegeben, nachweisen, dass das im B₂O₃

befindliche Wasser strukturell gebunden ist und durch einen Exzess ausgeglichen werden kann.

Das Sinterregime ist bisher nie genau beschrieben worden. Aus den vorhandenen Angaben wird lediglich deutlich, dass sowohl ein- als auch zweimalig gesintert wird. Eine Erklärung für die zweimalige Sinterung ist, dass das Porenvolumen bei der ersten Sinterung stark zunimmt, da CO₂ entweicht. Bei einer zweiten Sinterung wird durch erneutes Einpressen des Materials in den Tiegel der Kornkontakt stark erhöht und eine Sinterung ist wesentlich effizienter [125].

Die Züchtungsparameter sind für die in Tabelle 3.1 angegebenen Substanzen, wie zu erwarten ist, untereinander ähnlich. Von entscheidender Bedeutung sind vor allem die Ziehgeschwindigkeit und die Ziehrichtung, sowie der nicht angegebene Öffnungswinkel. Da bei Zhang *et al.* [170] die Symmetriangaben fehlen, ist eine genaue Einordnung der Ziehrichtung schwierig. Aufgrund der Richtungsangabe ist davon auszugehen, dass es sich nicht um eine Hauptachsenrichtung handelt. Sie unterscheidet sich damit von der von Zhang *et al.* [173] angegebenen Richtung. Damit gibt es für die Kristalle mindestens zwei mögliche und nach den Züchtungsparametern äquivalente Ziehrichtungen.

Der Anteil der genutzten Schmelze liegt zwischen 10 und 20 Ma%. Dieser Wert kann dann entscheidend sein, wenn die Schmelze während des Züchtungsprozesses Veränderungen erfährt. Bei entsprechenden geringen Verhältnissen zwischen Kristallvolumen und Schmelzvolumen sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Fremdphasenbildung bei nicht stöchiometrischer Zusammensetzung des Kristalls. Einschränkend ist hier zu erwähnen, dass keiner der genannten Autoren das mit Schmelze befüllte Volumen des Tiegels angibt. So liegt das Verhältnis von Tiegelvolumen zu Kristallvolumen bei maximal 4:1. Die angegebene Rotationsgeschwindigkeit ist für einen Oxidkristall mit bis zu 30 Umin⁻¹ sehr hoch. Alle hier angegebenen Kristalle sind mit Dotierung gezüchtet. Eine möglichst flache Phasengrenze ist demnach erwünscht, um eine radiale Gleichverteilung der Dotanden zu erreichen. Da eine Dotierung in dieser Arbeit nicht Ziel ist, können die Kristalle auch mit geringerer Rotationsfrequenz gezüchtet werden. Einzig die Frage, ob sich eine radiale Abweichung des Sr:Gd-Verhältnisses ergibt, ist dafür relevant, jedoch in den zitierten Publikationen nicht beantwortet.

Tab. 3.1.: Sinter- und Züchtungsbedingungen ausgewählter Verbindungen der Gruppe $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$

Verbindung	$\text{Nd}^{3+};\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	$\text{Yb}^{3+};\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	$\text{Yb}^{3+};\text{Ca}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+};\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4/$ $\text{Ca}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$
Sinterangaben				
Sintertemperatur [°C]	1.000 / 1.200	1.050	k. A.	1.200
Haltezeit [h]	10 / 36	24	k. A.	24
Tiegelmaterial	k. A.	k. A.	Platin	Platin
B_2O_3 -Exzess [Ma%]	3	k. A.	0	k. A.
Kristallzüchtungsangaben				
Tiegelmaterial	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
Tiegeldurchmesser [mm]	65	65	60	45
Tiegelhöhe [mm]	40	40	35	40
Volumen [cm^{-3}]	265	265	170	127
Kristalldurchmesser [mm]	20	10	20	23
Kristalllänge [mm]	45	22	50	28
Kristallvolumen [cm^{-3}]	28,3	3,5	31,4	23,3
Ziehgeschwindigkeit [mmh^{-1}]	1–2	1–2	1,3–1,5	0,5–1,5
Rotationsfrequenz [min^{-1}]	15–30	15–25	15–20	15–30
Keimmaterial	SGB	SGB	Iridium-Draht	k. A.
Keimorientierung	[010]	[102]	k. A.	k. A.
Facetten	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Atmosphäre	N_2	N_2	N_2	N_2
Homogenisierungszeit [h]	k. A.	2 (bei 1.500 °C)	0,5	2 (bei 1.500 °C)
Abkühlzeit [h]	k. A.	k. A.	ca. 60	ca. 60
Quelle	[173]	[170]	[145]	[150]

4. Experimentelles

Im Folgenden werden die angewandten Methoden und Versuchsparameter beschrieben. Ebenso wird die Probenpräparation dargestellt.

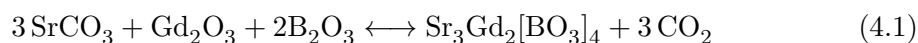
4.1. Sinterung

Die Sinterung ist im Falle der Kristallzüchtung zu zwei Prozessen nötig:

1. Prüfung des Reaktionsverhaltens der Edukte zum Produkt (siehe Tabelle 3.1)
2. Ermittlung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zur Erzeugung von phasenreinem SGB

Vor der Verwendung wurden SrCO_3 bei 140°C und Gd_2O_3 bei 1.000°C für je 10 h im Ofen getrocknet. Es wurden insgesamt sechs Sinterversuche zu SGB unter unterschiedlichen Temperatur- und Zeitregimen (Tabelle 5.1) sowie unter Luftatmosphäre durchgeführt. Aufgrund von Wasser- und Kohlenstoffdioxidabgabe sowie wegen Schmelzbildung wurden während der Sinterung die definierten Temperaturen von 120°C , 450°C und 850°C 1 bzw. 2 h konstant gehalten.

Die Reaktionsgleichung für eine stöchiometrische Mischung der Edukte lautet:



Wie Reuther *et al.* [127] zeigten, ist die Zugabe eines Exzesses von Boroxid vonnöten, um das an die Chemikalie strukturell gebundene Wasser auszugleichen. Der Exzess wurde nach einer TG-Messung an B_2O_3 mit 3 % für alle Experimente festgelegt und durch die Sinterung bestätigt. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle A.10 im Anhang unter Kapitel A.1.4 nachzulesen, das allgemeine Sinterprogramm für zwei Sinterdurchläufe in Tabelle A.11 unter A.1.4. Die Probetabletten ($\varnothing=10$ mm, $h\approx 0,7$ mm, $M\approx 1,2$ g) wurden mit einer uniaxialen Presse hergestellt.

Die Edukte zur Herstellung des Ausgangsproduktes zur Kristallzüchtung wurden stöchiometrisch entsprechend Gleichung 4.1 in einem Tiegel aus Al_2O_3 zur Reaktion gebracht. Die Parameter entsprechen weitestgehend denen in Tabelle A.11. Einzig die Endtemperatur des zweiten Sinterdurchlaufs wurde auf 1.100°C beschränkt. Der Grund ist die beginnende Reaktion des Tiegels mit dem Sinterpulver (siehe dazu Kapitel 5.1).

4.2. Kristallzüchtung

Die Kristallzüchtung erfolgte am Gerät Oxypuller 03-05 von Cyberstar (Abbildung 4.1). Eine Videoeinheit und der zugehörige Monitor dienten der Beobachtung zur manuellen Prozesskontrolle. Der Wachstumsprozess wurde durch Kontrolle des Wiegesignals am Computer gesteuert. Die entsprechenden Wachstumsparameter sind vor dem Züchtungsexperiment festzulegen und finden sich in Tabelle A.9. Der Computer gibt das Steuersignal an den Generator weiter, der Oszillator reguliert die Wechselspannung/Strom, der vom Generator kommt. Die Frequenz der Wechselspannung liegt zwischen 20–100 kHz. Der Tiegel, in diesem Fall aus Iridium, wird durch das elektromagnetische Feld im Spuleninneren durch Induktion von Wirbelströmen erhitzt. Ein passiver Nachheizer, ebenfalls aus Iridium, dient der Minimierung des Temperaturgradienten. Er wird direkt auf den Tiegel aufgebracht. Um den Abbrand des Iridiums minimal zu halten, muss der Rezipient mit Stickstoff (99,999 % Reinheit) gespült werden.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 17 Experimente durchgeführt. Bei den gegebenen Parametern (Tabelle A.9) und entsprechender Vorbereitung (Sinterung und Einschmelzen) war pro Versuch eine Zeitspanne von mindestens zwei Wochen einzuplanen. Vor der eigentlichen Züchtung musste der Tiegel befüllt werden. Der verwendete Tiegel aus Iridium ist mit ca. 38 cm^3 befüllbar, seine Maße entsprechend 37 mm im Durchmesser und etwa 38 mm Höhe (Innenmaß). Da das verwendete Sinterpulver eine geringe Rohdichte hat, waren drei Einschmelzvorgänge nötig, um das gesamte Pulver aufzuschmelzen. Der Sinterkuchen sollte vollständig eingeschmolzen werden, um mögliche stöchiometrische Veränderungen durch vorhandene Inhomogenitäten, die durch den Sintervorgang entstehen können, zu vermeiden. Während des Aufschmelzens zeigte sich an der Oberfläche eine starke Blasenentwicklung. Die Blasen wurden vor der Züchtung mechanisch zerstört um Gaseinschlüsse zu vermeiden und die Homogenisierungszeit kurz zu halten. Nach erneutem Aufschmelzen wurde eine Homogenisierungszeit von ca. 2 h

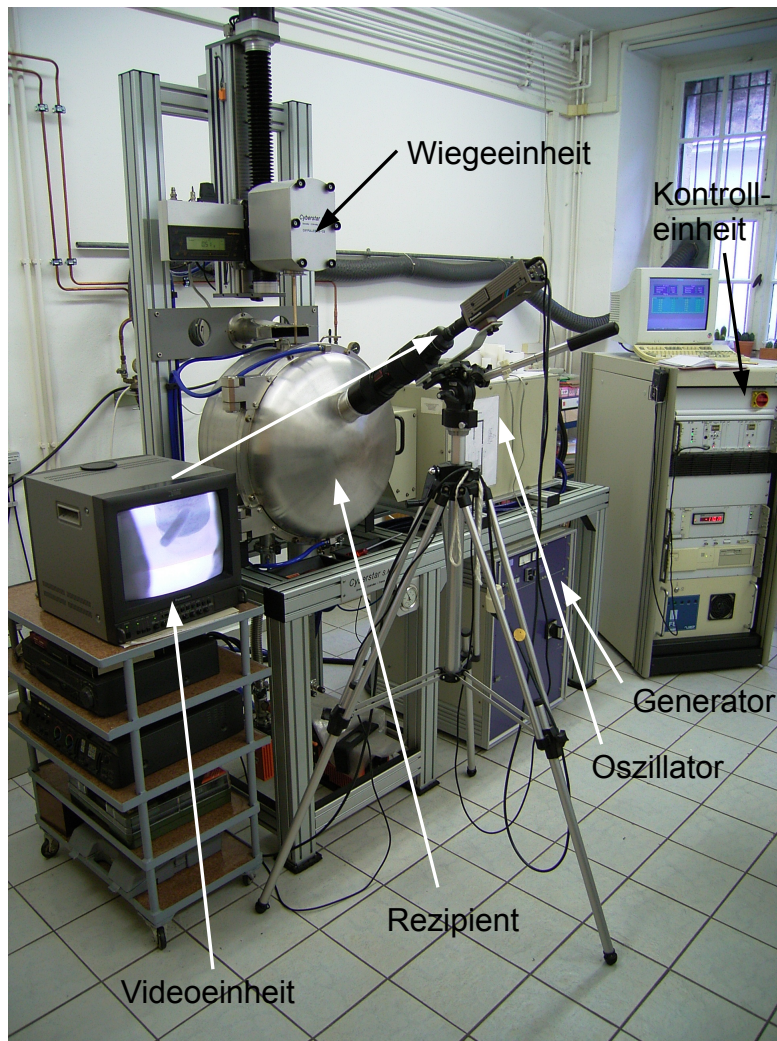


Abb. 4.1.: Anlage Oxypuller 05-03 von Cyberstar zur Kristallzüchtung nach Czochralski, über der Waage befindet sich die Rotationsmechanik, Abbildung übernommen von Möckel [99]

eingehalten, um die Schmelze zu läutern und mögliche verbliebene Fremdphasen auszu-treiben bzw. zu lösen. Es folgte die Kristallzüchtung nach den angegebenen Parametern (siehe Tabelle A.9).

Der Tiegel wurde nach der Züchtung nicht vollständig neu gefüllt, sondern nur der Verlust durch den vorhergehenden Versuch ausgeglichen. Dieser Vorgang wurde maximal drei- bis viermal wiederholt. Danach erfolgte die Reinigung des Tiegels. Die Schmelzreste ließen sich mit konzentrierter, kochender Salzsäure lösen. Danach wurde der Tiegel mit destilliertem Wasser ausgekocht und mehrmals gespült.

4.3. Dichtebestimmung

Die Dichte der gezüchteten Kristalle wurde nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt. Die verwendete Waage von Mettler Toledo trägt die Bezeichnung Excellence Plus XP205. Als umgebende Medien wurden Luft und Wasser eingesetzt. Die Messtemperatur betrug etwa 22 °C, die Probenmasse ca. 3–5 g. Es wurden insgesamt drei Proben gewogen, um deren Dichte zu bestimmen. Um Oberflächeneffekte zu vermeiden, wurden polierte Stücke verwendet. Ebenso wurde darauf geachtet, dass die Stücke keine Risse aufwiesen.

4.4. Optische Analysen

4.4.1. Optische Mikroskopie

Für mikroskopische Betrachtungen wurden zwei Geräte genutzt, zum einen das Axiophot, zum anderen das Axio-Imager.A1m, beide Geräte von Zeiss. Das Axiophot ist ein Stereo-Mikroskop mit großer Tiefenschärfe und es ist dafür geeignet, Bilder von Kristalldetails aufzunehmen. Um Dünn- oder Dickschliffe zu analysieren, wurde das Axio-Imager.A1m genutzt. Es bietet eine höhere Auflösung und die Möglichkeit, mit Polfiltern zu arbeiten. Beide Geräte sind mit einer Kamera (AxioCam von Zeiss) ausgestattet und erlauben die Aufnahme digitaler Abbildungen.

4.4.2. UV-VIS- und IR-Spektroskopie

Die Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Licht wurde an etwa 2 mm dicken Kristallplatten in die Hauptachsenrichtungen in Transmission durchgeführt. Die Ober- und Unterseite aller Platten wurde poliert und beide Seiten sind planparallel. Bei dem hierfür verwendeten Gerät handelt es sich um ein Specord 50 der Firma Analytikjena mit einem maximal nutzbaren Wellenlängenbereich von 190–1.100 nm. Die Auflösung betrug 0,5 nm. Die Stärke des Signals, das letztlich gemessen wurde, war durch die Absorption, durch die Extinktionseffekte (Probendicke), durch die Oberflächenbeschaffenheit (Politur, Krümmung, Parallelität) sowie durch die exakte Stellung der Oberfläche zum Strahl beeinflusst.

Die Analysen im Infrarotbereich wurden mit dem Gerät FT IR 670 von Varian durchgeführt. Es wurden die vorher genannten Kristallplatten und zusätzlich Pulverproben analysiert. Die Pulverproben (ca. 2 mg) wurden in KBr im Verhältnis von 1:100 (Pro-

be:KBr) gemischt und uniaxial zu Tabletten gepresst. Der Einfluss der KBr-Matrix wurde durch eine Blindprobenmessung an einer KBr-Tablette mit der gleichen Einwaage analysiert und von den Analysenergebnissen subtrahiert. Der Messbereich war zwischen $250\text{--}6.000\text{ cm}^{-1}$ für die Pulverproben beziehungsweise bei $400\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$ für die Kristallstücke begrenzt. Messungen wurden mit 1 cm^{-1} Auflösung durchgeführt.

4.5. Elektronenoptische Analysen

4.5.1. Rasterelektronenmikroskopie

Zur Aufnahme stark vergrößerter Bilder sowie für Untersuchungen von Einschlüssen wurden mit Kohlenstoff bedampfte Dünnschliffe mit dem Rasterelektronenmikroskop JEOL 7001F bei 15 kV und 0,35 nA untersucht. Die Untersuchungen fanden am Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg unter Leitung von Herrn Dr. Kempe (Institut für Mineralogie) statt. Es wurden sowohl Sekundärelektronen- (SE) als auch Rückstreuelektronenbilder (BSE) erzeugt. An das Gerät ist ein EDX-Detektor der Firma Bruker (Quantax 800 EDX) angeschlossen, mit diesem wurden chemische Punktanalysen durchgeführt. Untersuchungen wurden an den Schliffen SGB4_4 und SGB4_5 getätigt. Sie wurden aus dem Fußbereich des Kristalls SGB4 senkrecht zur Wachstumsrichtung gewonnen. SGB4_4 ist unterhalb vom Zylinderende und SGB4_5 am Ende des Fußes herausgeschnitten.

4.5.2. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Untersuchung von radialer Segregation, also über den Querschnitt des Kristalls, und axialer Segregation, also über die Länge des Kristalls, wurden neben der EDX-Analyse Scans mit einer iMOXS (Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse) vom IFG Berlin ausgeführt. Das Gerät ist an ein Rasterelektronenmikroskop angeschlossen, welches mit 35 kV und 800 μA betrieben wurde. Die Messungen konnten an der TU Clausthal von Dr. A. Blasig (Institut für Nichtmetallische Werkstoffe) durchgeführt werden. Der Strahldurchmesser war auf $30\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt, wobei aller $0,2\text{--}0,3\text{ mm}$ ein Messpunkt gesetzt wurde. Die Eindringtiefe des Strahls sollte unter $30\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Für die Messungen wurden drei Proben aus dem Kristall SGB13 in Form von Scheiben senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnitten. Die Stücke stammen aus dem Schulterbereich, der Mitte und dem Fußbe-

reich des Zylinders des Kristalls. Die Oberfläche wurde poliert und die etwa 2 mm dicken Scheiben in Epoxidharz und einen Aluminiumring eingebettet. Es wurde jeweils der zur Schulter zeigende Teil radial vermessen.

4.6. Thermische Analysen

4.6.1. Simultane Thermische Analyse

Um das chemische Reaktionsverhalten des Sinterpulvers zu analysieren, wurden Proben mittels Simultaner Thermischer Analyse (STA) untersucht. Um das Schmelz- und Kristallisationsverhalten des SGB sowie die Festphase auf Phasenübergänge zu untersuchen, wurden Kristallstücke verwendet.

Die Sinterproben wurden mit einer STA 409 PC von Netzsch analysiert, die Kristallstücke mit der Setaram TGDTA92 (Tabelle 4.1).

Tab. 4.1.: Messparameter der STA am Pulvergemisch $3\text{SrCO}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und am phasenreinen $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$

Parameter	Gerät	
	STA 409 PC	Setaram TGDTA92
Aufheizgeschwindigkeit	5 Kmin ⁻¹	
maximale Probertemperatur	1.200 °C	1.500 °C
Tiegelmaterial	Al ₂ O ₃	
Referenzmaterial	Al ₂ O ₃	
Probeneinwaage ca.	30 mg	25 mg
Atmosphäre	Argon	Luft
Atmosphärendruck	ca. 0,5 bar	ca. 1,5 bar

4.6.2. Dilatometrie

SGB wurde mit dem Dilatometer, einem DIL 402 C von Netzsch, analysiert, um die thermische Ausdehnung zu bestimmen. Es wurden dazu planparallele Proben in die drei Hauptachsenrichtungen aus den Kristallen SGB12, SGB14 und SGB15 geschnitten und mit 5 Kmin⁻¹ aufgeheizt. Die maximale Messtemperatur wurde substanzspezifisch

auf 1.100 °C begrenzt, da darüber eine Sinterung mit dem Ofenmaterial (Al_2O_3) einsetzt. Als Referenzmaterial dienten dichtgesinterte Al_2O_3 -Stäbe mit einer maximalen Längenabweichung von 20 % zur Probe. Die Proben- und Referenzstablängen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2.: Proben zur Dilatometrie

Kristall	Orientierung	Länge [mm]	Referenzlänge [mm]	Spezifikation
SGB12_8	[100]	13,15	13,65	geschnitten aus Zylinder
SGB12_3	[010]	13,75	13,65	Halsstück
SGB12_7	[001]	24,20	25,00	geschnitten aus Zylinder
SGB14_1	[100]	14,65	13,65	Halsstück
SGB14_10	[010]	18,30	17,45	geschnitten aus Zylinder
SGB15_1	[001]	18,50	17,45	Halsstück

Die Beschreibung des Ausdehnungsverhaltens einer Probe gelingt mit einem Tensor zweiter Stufe. Das orthorhombische Kristallsystem stellt einen Sonderfall gegenüber dem allgemeinen triklinen Fall dar, so dass der Tensor vereinfacht werden kann. Aufgrund der Symmetrie sind nur Werte der Spur des Tensors Werte ungleich Null (Gleichung 4.2 nach [120]):

$${}^2\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Die Variablen α_{ii} stellen dabei die Einträge der Längenänderungen in den Hauptachsenrichtungen dar. Entsprechend müssen diese drei Richtungen messtechnisch erfasst werden. Mithilfe der Messungen der Dilatation kann der thermische Ausdehnungskoeffizient α über:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (4.3)$$

berechnet werden (ΔT und Δl sind die Differenzwerte der Länge und Temperatur bei T_x und T_0 bzw. l_x und l_0).

In beliebige Richtung $\vec{n}_{[uvw]}$ ergibt sich der Ausdehnungswert $\alpha(\vec{n}_{[uvw]})$ nach:

$$\alpha(\vec{n}) = \vec{n}_{[uvw]} \cdot {}^2\vec{\alpha} \cdot \vec{n}_{[uvw]}. \quad (4.4)$$

Alle Stücke wurden bei 785 °C für 30 bzw. 45 h getempert und danach erneut vermessen. Die Temperatur wurde aufgrund von Dilatometermessungen mit ungetemperten Proben ermittelt (Kapitel 6.4.2).

4.7. Röntgenanalysen

4.7.1. Analysen in Bragg-Brentano-Geometrie

Zur Analyse des Phasenbestandes von Sinter-, Schmelz- oder Kristallproben wurden standardmäßig drei Geräte verwendet: ein XRD7 (Cu-Strahlung), ein 3000TT (Cu-Strahlung) und ein URD6 (Co-Strahlung). Alle Geräte kommen vom Hersteller Seifert/Freiberger Präzisionsmechanik. Die Geräte XRD 7 und 3000 TT wurden mit 40 kV und 40 mA, das Gerät URD 6 mit 40 kV und 30 mA betrieben. Der Winkelbereich über 2Θ reicht von maximal 3–145 ° bei einer Messzeit zwischen 2–10 s pro Schritt von 0,01 bis 0,02 °. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Analyze RayfleX v.2.352 [128] zur qualitativen Phasenbestimmung. Bei Messungen von einkristallinen Proben wurde zum Teil ein Nickel-Filter verwendet, um die am Detektor ankommende Strahlung zu verringern, so dass dieser nicht beschädigt wurde. Zudem wurde der Probenteller rotiert.

Einige Proben wurden am Gerät Bruker D8 Discover, welches sowohl mit Co- wie auch mit Cu-Strahlung arbeitet, gemessen (TU Bergakademie Freiberg, Institut für Werkstoffwissenschaft unter Leitung von Herrn Schreiber). Das Gerät ist mit einem 2D-Detektor ausgestattet, der Peaks auch außerhalb der Beugungsbedingungen nach Bragg aufzuzeichnen vermag. Der Winkel des gebeugten Strahls zur Ebenennormale der Probe ist nur geringfügig ungleich des Einstrahlwinkels. Der Detektor kann alle Peaks bis etwa 20 ° vom eingestellten 2Θ -Wert erfassen. Da der Beugungswinkel umso stärker von Θ

abweicht, je weiter die Probe zur Fokusebene gekippt ist, wurden nur Werte bis maximal 10° Abweichung genutzt. Damit sind Orientierungsmessungen an Einkristallen möglich, auch wenn beispielsweise durch Präparation leichte Winkelabweichungen zur gewünschten Ebene auftreten. Aufgrund der am Gerät vorhandenen Einspannvorrichtung können somit große oder unförmige (i. A. runde) Kristallstücke vermessen werden, um so Facetten oder speziellen Schnittflächen Indizes zuzuweisen.

4.7.2. Einkristallanalyse

Analysen zur Strukturaufklärung wurden mit dem Vierkreis-Diffraktometer Bruker X8 Kappa sowie mit dem Zweikreis-Diffraktometer IPDS II von Stoe durchgeführt. Die Geräte befinden sich am Institut für Chemie der Bergakademie Freiberg, wobei die Messungen von Dr. H. Schmidt betreut wurden. Beide Geräte arbeiten mit Molybdän als Anodenmaterial ($K\alpha_1$: $\lambda=71,073$ pm). Der Winkelbereich ist für das Bruker-Gerät auf $2,5\text{--}41,5^\circ \Theta$ und für das Stoe-Gerät auf einen Θ -Bereich bis 60° bei 100 mm Goniometer-radius eingeschränkt. Die maximal einen halben Millimeter großen Kristallite, präpariert aus den gezüchteten Einkristallen, wurden auf eine Kieselglaskapillare geklebt und vermessen. Spannung und Strom wurden hierfür auf 50 kV/30 mA für das X8 Kappa und 50 kV/40 mA für das IPDS II festgelegt. Die Datensammlung und Auswertung wurde mit der Software APEX2 [26] von Bruker beziehungsweise mit der Software X-Area/X-Step von Stoe [49] durchgeführt, die Strukturen mit SHELXS97 und SHELXL97 [137] bzw. Olex2 [38] verfeinert. Das IPDS II verfügt über eine Gasstromheizung, die bis ca. 900°C betrieben werden kann. Unter Verwendung von Kieselglasröhrchen zur Probenpräparation ist die Arbeitstemperatur auf maximal $700\text{--}800^\circ\text{C}$ begrenzt. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

Da die zu messenden Einkristallstücke unregelmäßige und komplex zu beschreibende Oberflächen besitzen, gab es bei der Auswertung und Verfeinerung der Daten Schwierigkeiten mit der Absorptionskorrektur. Der Hauptgrund ist in der starken Extinktionsfähigkeit der Kristalle (hohe Gitterperfektion) und den starken Streuern Sr und Gd zu sehen. Um die Absorptionskorrektur und damit auch den R-Wert der Rohdaten zu verbessern (Zuweisung von hkl der einzelnen Reflexe u. ä.), wurde eine Bondtsche Druckluftmühle ähnlich den Angaben nach Jost *et al.* [66] konstruiert (Abbildung 4.2). Mithilfe der Mühle konnten Kristalle kugelförmig geschliffen werden. Der Durchmesser der Ku-

geln liegt im Bereich von 100–300 μm . Die Abweichung von der idealen Kugel beträgt etwa 1–3 % vom Durchmesser. Auf diese Weise gelang eine Berechnung der Absorption durch die Software besser, wodurch etwa 90–95 % der Intensität erklärt werden konnte. Alle Kugeln wurden vor der Röntgenanalyse in 5 %iger Salzsäure abgeätzt, um Oberflächeneffekte, wie Einflüsse von Pulverresten, zu vermindern.

Aufgrund der Divergenz des Primärstrahls und $K\alpha_2$ Strahlung zeigen die Reflexe eine größere Winkelunschärfe. Zudem sind die Intensitäten der gebeugten Reflexe durch deren geringe Intensität stärker mit Messfehlern behaftet. Dies kann im Falle der primitiven Zelle der Laueklasse mmm zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Zentrosymmetrie führen.

Daher wurden weitere Kristalle unter Synchrotronstrahlung an der Ringanlage DESY/Doris III/Beamline F1 in Hamburg (am Hamburger Synchrotron Labor unter Leitung von Dr. C. Paulmann) untersucht. Die Synchrotron-Strahlung besitzt eine hohe Brillanz und ist monochromatisch ohne den störenden Einfluss einer weiteren Wellenlänge. Dazu wurde ein Huber Vierkreis-Diffraktometer mit Kappa Geometrie genutzt. Parallel zum Φ -Drehkreis war ein Spiegelofen aufgesetzt [78]. Die maximale Arbeitstemperatur des Ofens beträgt bei Verwendung von Kieselglaskapillaren etwa 700 °C.

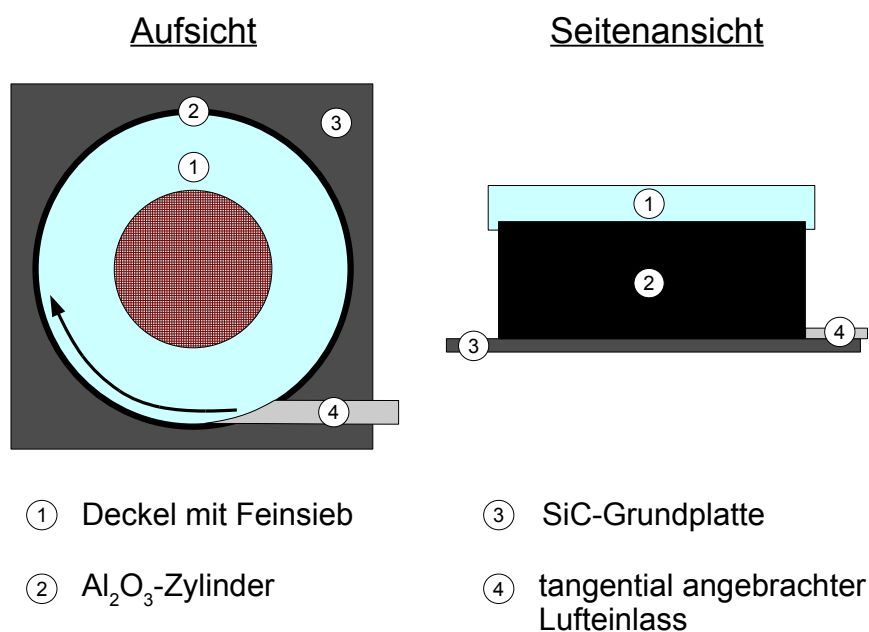


Abb. 4.2.: Verwendete Druckluftmühle zur Herstellung von kugelförmigen Einkristallen für die Einkristalldiffraktometrie

Dabei sind aufgrund des verwendeten Detektors marCCD 165 (Marresearch) und der im Labor vorhandenen Soft- und Hardware nur Phi-Scans (Probenrotation) bei eingestellten Eulerwinkeln nach Programmvorgabe durchgeführt worden. Aus der Synchrotronstrahlung wurde durch einen Doppelkristallmonochromator ((111)-Si) des Typs RÖMO eine Wellenlänge von 50 pm extrahiert. Durch die geringe Wellenlänge wurde der Detektorabstand mit 75 mm für die HT-Messungen und 80 bzw. 150 mm für die RT-Temperaturmessungen gewählt, um einen möglichst großen Bereich des reziproken Raumes zu erfassen.

Die Proben wurden bei Raumtemperatur und Temperaturen von ca. 500 °C und 700 °C gemessen. Die entsprechende Kalibrierkurve für die Temperatur wurde an einem Al₂O₃-Stab anstelle der Probe und mithilfe eines S-Typ Thermoelements aufgenommen. Die Proben wurden mit Kieselglaswolle in einem Markröhrchen aus Kieselglas (inert gegenüber dem Borat bis mindestens 1.000 °C) fixiert. Die Datensammlung und Verarbeitung wurde im ersten Schritt mit der Software XDS [68] sowie der Software APEX2 von Bruker [26] durchgeführt. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit den bereits genannten Softwarepaketen SHELXL97 [137] und Olex2 [38].

Wie erwähnt, ist die maximale Arbeitstemperatur auf ca. 700 °C beschränkt, was für beide Geräte gilt. Dies ist auf die Verwendung von Markröhrchen aus Kieselglas zurück zu führen. Die Wärmeübertragung zwischen Ofen/Umgebung und Probe ist in beiden Fällen durch einen Anteil an Konvektion und Strahlung bestimmt. Es wird entweder die Luft um das Objekt aufgeheizt (Spiegelofen [78]) oder aber das Trägergas. Diese Wärme wird an das Messobjekt im Inneren des Markröhrchens weitergegeben. Die durch die Strahlung zum Objekt transportierte Wärme ist aufgrund der gekrümmten Oberfläche des Markröhrchens sehr gering, da es zu Reflexion und Brechung an dessen Oberflächen kommt (Abbildung 4.3).

Damit ist die Bestimmung der genauen Probertemperatur nur anhand der Gitterparameter und Kenntnis der Ausdehnung möglich. Da der Strahlungswärmeanteil beim IPDS II wesentlich geringer ist als beim Spiegelofen [78], wurden die Gitterparameter zur Abschätzung der erreichten Temperatur am IPDS II bestimmt. Da die Bestimmung der Gitterparameter mit größeren Fehlern behaftet ist (kleiner Goniometerradius und geringere Winkelgenauigkeit), sind die angegebenen Temperaturen der Messungen

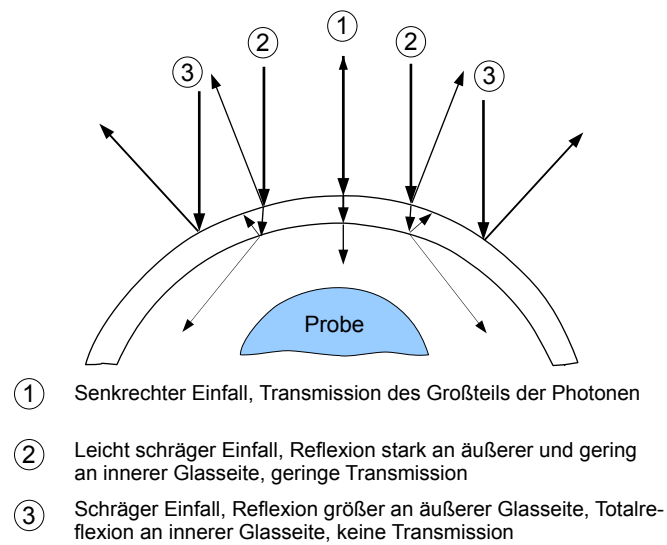


Abb. 4.3.: Schematische Darstellung der Brechung von Licht (Strahlungswärme) an der Oberfläche der Markröhrchen aus Kieselglas

Schätzwerte, die jedoch mit den ermittelten Temperaturwerten der Dilatationskurven übereinstimmen (Kapite 6.4.2).

5. Ergebnisse der Kristallzüchtung

5.1. Sinterung

Zur Bestimmung des Sinterregimes wurden die Tabletten auf einem mit Platinfolie ausgelegtem Al_2O_3 -Schiffchen erhitzt. Eine einmalige Sinterung einer stöchiometrischen Mischung aus 3SrCO_3 , Gd_2O_3 und $2\text{B}_2\text{O}_3$ (mit 3 % B_2O_3 -Exzess, Kapitel 4.1) führte bei allen Versuchen zur Bildung von SGB sowie zur Bildung weiterer, unerwünschter Phasen. Dies konnte mit röntgendiffraktometrischen Messungen nachgewiesen werden. Eine zweimalige Sinterung führte unter den Bedingungen des Experimentes RT2-6 zu phasenreinem SGB. Die Versuche zur Sinterung von SGB sind in Tabelle 5.1 zusammen gefasst. Da zu SGB keine Strukturdaten bekannt waren und die PDF-4 Karten Pulveraufnahmen einer einfachen zehnstündigen Sinterung bei 1.200°C darstellen [111] (siehe Ergebnis R2-2), gestaltete sich ein Vergleich der Proben mit bekannten Werten als schwierig. Deshalb wurden im Nachhinein ein Stück des Kristalls SGB3 aufgemahlen und zum Vergleich herangezogen (Probe RK2_SGB3MC, Abbildung A.8), sowie die Intensitätsverhältnisse zwischen den Proben verglichen. Wie deutlich in Abbildung 5.1 zu sehen ist, sinken die Fremdphasenanteile mit steigender Temperatur ebenso wie mit einer zweimaligen Sinterung, zu sehen am Rückgang der Intensität der entsprechenden Röntgenreflexe. Es lassen sich zwei wichtige Fakten ableiten:

1. Um phasenreines SGB zu erzeugen, muss die Mischung der Edukte etwa stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen.
2. Mit einer zweimaligen Sinterung, zuerst bei 1.000°C , dann bei 1.350°C , lässt sich aus der stöchiometrischen Mischung phasenreines SGB erzeugen.

Die Ergebnisse der Einzelsinterungen sind im Anhang in Kapitel A.2.1 als Diffraktogramme abgebildet.

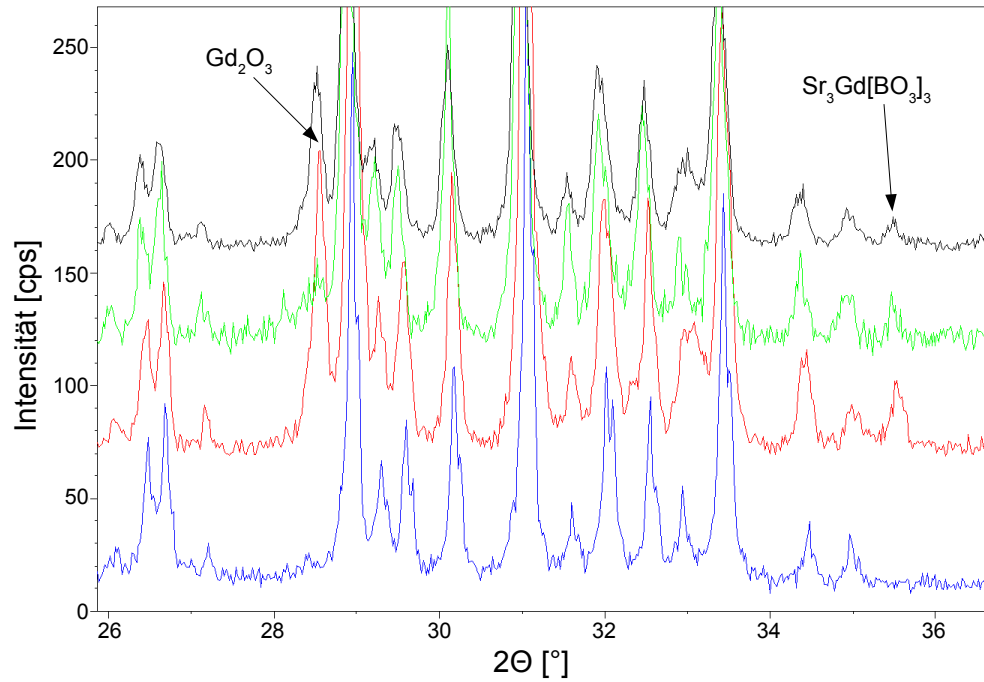


Abb. 5.1.: Vergleich der Sinterergebnisse von R2-2 (rot), R2-4 (grün) und R2-5 (schwarz) mit der phasenreinen Probe RK2_SGB3MC (blau, siehe auch Abbildung A.8), es wird deutlich, dass der Fremdphasenanteil sowohl mit eingestellter Temperatur als auch mit der Sinterdurchlaufzahl sinkt

Tab. 5.1.: Sinterergebnisse von SGB: Benennung der Sinterproben, Darstellung der Sinterrendtemperaturen und qualitative Bestimmung der Phasen

Probe	Sinterregime	qual. Phaseninhalt
R2-1	1.100 °C 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , Sr ₃ Gd[BO ₃] ₃ , Gd ₂ O ₃
R2-2	1.200 °C 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , Sr ₃ Gd[BO ₃] ₃ , Gd ₂ O ₃
R2-3	1.300 °C 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , Sr ₃ Gd[BO ₃] ₃ , Gd ₂ O ₃
R2-4	1.300 °C 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , Sr ₃ Gd[BO ₃] ₃ , Gd ₂ O ₃ ?
R2-5	1.000 und 1.200 °C je 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , Gd ₂ O ₃
R2-6	1.100 und 1.350 °C je 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄
R2-7 *	1.000 und 1.200 °C je 10 h	Sr ₃ Gd ₂ [BO ₃] ₄ , (Al,Gd) ₂ O ₃

* präpariert aus dem Al₂O₃-Tiegel zur Überprüfung auf Reaktion mit diesem zu (Al,Gd)₂O₃ und eventuell anderen Al₂O₃-haltigen Boraten nach 2. Sinterung des Züchtungsversuches SGB5

Die Sinterung für die Kristallzüchtung fand aus Effizienz- und Kostengründen im Al_2O_3 -Tiegel (keine Pt-Folie im Tiegel) statt. Während bei der ersten Sinterung bis 1.000°C die Reaktion wie erwartet verlief, beginnt das Sinterpulver bei der zweiten Sinterung bereits ab 1.100°C mit dem Al_2O_3 -Tiegel zu reagieren (erste Sinterungen bis 1.200°C durchgeführt). Dies ist optisch anhand einer Rot-Braun-Färbung des Tiegels und stellenweise des Sinterkuchens ersichtlich. Es diffundieren wahrscheinlich sowohl Gd-Ionen in das Al_2O_3 als auch Al-Ionen in das Gd_2O_3 . Dass dem so sein könnte, zeigt das Röntgenergebnis der Pulverprobe R2-7. Sie enthält $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ [129]. Der Gehalt an $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ mag gegenüber dem Gesamtvolumen des Sinterkuchens sehr gering sein, ist aber, wie an Züchtungsversuch SGB4 (oder auch SGB7) zu sehen, eine Quelle für Einschlüsse (siehe dazu Kapitel 6.3.1). Entsprechend musste die Sintertemperatur bei Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels für die Kristallzüchtungsexperimente trotz des vermehrten Auftretens von Fremdphasen zurück auf maximal 1.100°C gesetzt werden. Da aber klar ist, dass eine stöchiometrische Mischung zu phasenreinem SGB führt, können die entstehenden Fremdphasen während des Aufschmelzvorgangs (Kapitel 4.2) eliminiert werden.

5.2. Reaktionsverhalten des Sinterpulvers

Eine stöchiometrische Mischung der Edukte (Gd_2O_3 , B_2O_3 , SrCO_3) wurde mithilfe einer STA ihrem Reaktionsverhalten nach analysiert. Das Gemisch wurde im Achatmörser aufgemahlen und homogenisiert. Thermo-Gravimetrie- (TG) und Differential-Thermoanalyse-Signale (DTA) sowie die Ableitungen des thermogravimetrischen Signals (DTG) und des differential-thermoanalytischen Signals (DDTA) sind in Abbildung 5.2 zu sehen.

Die Kurven wurden aufgrund des Wärmeübergangs und der nötigen Anpassung der Heizleistung durch das Gerät ab 50°C ausgewertet (Tabelle 5.2).

Die ablaufenden Reaktionen im Sinterpulver während der Aufheizphase sind recht komplex (Tabelle 5.2). Der geringe anfängliche Masseverlust ist wahrscheinlich dem strukturell gebundenen Wasser im Boroxid zu zuschreiben. Der Masseverlust ist nicht vollständig abgeschlossen und setzt sich fort, wie Reuther *et al.* [126] berichten. Der zweite Bereich ist der Masseabnahme nach zu groß für die fortgeführte Wasserabgabe des B_2O_3 [125] und kann nur durch eine einsetzende Decarbonatisierung des SrCO_3 erklärt werden. Möglicherweise entspricht dies einer ersten Reaktion des B_2O_3 mit den

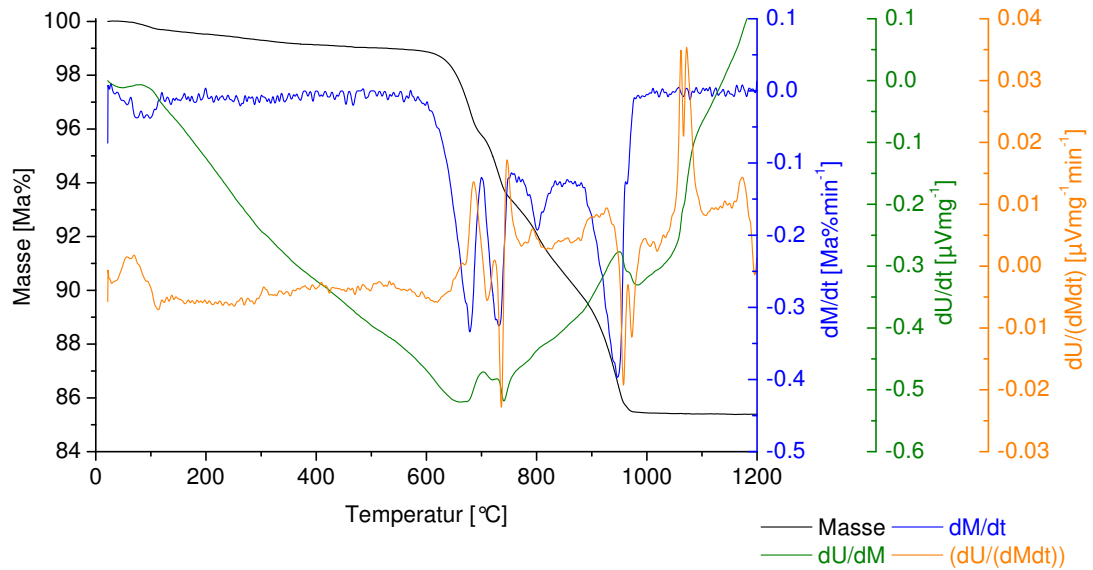


Abb. 5.2.: Plot einer STA einer Mischung von $3\text{SrCO}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3$, Aufheizgeschwindigkeit 5 Kmin^{-1} , Darstellung von DTA-, DDTA-, TG- und DTG-Signalen sowie des Gesamtmasseverlustes zwischen 100 und $1.200\text{ }^\circ\text{C}$

Tab. 5.2.: Ergebnisse der STA an einem Pulvergemisch aus $3\text{SrCO}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ zur Reaktion zu SGB, Heizgeschwindigkeit 5 Kmin^{-1} unter Ar-Atmosphäre

Temperaturbereich [°C]	dG/dt [Ma%]	DTA-Signalausschlag	mögliche Interpretation
50–120	0,30	endotherm	Wasserabgabe B_2O_3 , Haftwasserabgabe
120–590	0,79	exotherm	temperaturgesteuerte Reaktion
590–700	3,14	exotherm	} mehrstufige Zersetzung eines Teils SrCO_3 sowie dessen Reaktionen mit B_2O_3 und/oder Gd_2O_3
700–725	1,06	exotherm	
725–760	1,48	exotherm	
760–855	2,73	endotherm	weitere Stufe der Zersetzung des SrCO_3
855–995	5,05	endotherm	letzte Stufe der Zersetzung des SrCO_3
965–995	–	exotherm	unbekannte Reaktion
995–1.065	–	endotherm	} Reaktion zu Zwischenprodukten (z.B. $\text{Sr}_3\text{Gd}[\text{BO}_3]_3$) und SGB selbst
1.065–1.105	–	endotherm	
1.150–1.195	–	endotherm	

beiden anderen Chemikalien SrO und Gd_2O_3 . Die Wasserabgabe des B_2O_3 [125] und der langsame, kontinuierliche Masseverlust, vermutlich CO_2 -Abgabe, ist wahrscheinlich temperaturgesteuert und abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit. Die anschließende Zersetzung des SrCO_3 läuft in Stufen ab und scheint eine Folge zahlreicher Reaktionen zu sein. Das binäre System zwischen SrO und B_2O_3 weist eine Vielzahl von Phasen auf, die meisten existieren in unterschiedlichen Verhältnissen der Komponenten [58]. Zwischen SrO und Gd_2O_3 kommen hingegen nur zwei Phasen vor, der Spinell SrGd_2O_4 und die Verbindung Sr_4GdO_7 [18]. Diese Phasen können mögliche Produkte der Zersetzung des Carbonates und der Reaktion mit B_2O_3 oder Gd_2O_3 sein. Es sind auch Reaktionen zu ternären Verbindungen der Oxidkomponenten denkbar, jedoch existiert noch kein ternäres Phasendiagramm zu diesem System. Welche Reaktionen genau ablaufen, kann aus der Vielfalt möglicher Verbindungen nur durch Aufklärung des Phasengehaltes von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen gesintert wurden, geklärt werden. Die ablaufenden Reaktionen sind die Ursache für die verfrühte, stufige Decarbonatisierung. Die exotherme Reaktion zwischen 965–995 °C wurde als Reaktion, die parallel zur Decarbonatisierung abläuft, aufgefasst. Die Decarbonatisierung ist nicht beendet (die DTA-Kurve geht nicht auf den Ausgangswert von 0 μVmg^{-1} zurück) und wird von dieser Reaktion überlagert (ersichtlich an DDTA- und DTG-Kurven). Einen Hinweis auf die Richtigkeit der Interpretation der letzten drei Reaktionen liefern die Sinterergebnisse der Probe R2-1 (Tabelle 5.2), die die Phasen $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$, $\text{Sr}_3\text{Gd}[\text{BO}_3]_3$ und Gd_2O_3 enthalten. So werden wohl zunächst die erst genannten SrO - B_2O_3 - und SrO - Gd_2O_3 - sowie möglich ternäre Zwischenphasen gebildet. Schließlich kommt es mithilfe der möglichen Zwischenphasen zur Bildung von $\text{Sr}_3\text{Gd}[\text{BO}_3]_3$ und letztlich $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$. Der Gesamtgewichtsverlust ist geringfügig zu hoch (theoretisch 13,98 %), was durch die Aufnahme von Haftwasser während des Präparierens der Eduktmischung erklärt werden kann.

5.3. Züchtung von $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$

Es konnten insgesamt 17 Züchtungsexperimente durchgeführt werden (inkl. anfänglicher Experimente zur Gewinnung eines orientierten Keims). Die Kristalle wurden in fünf kristallographische Richtungen gezüchtet. Es finden sich zwei Raumgruppen für die Verbindungen des Typs $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$, $Pna2_1$ (RG 33, Aufstellung 1) und $Pnma$ (RG 62, Aufstellung 1). Aus Gründen der Vergleichbarkeit beider Metriken wurden die \vec{b} -

und \vec{c} -Achsen der Raumgruppe $Pnma$ vertauscht und das Raumgruppensymbol ist mit $Pnam$ (Aufstellung 6) abzukürzen. Damit sind die Koordinatensysteme für beide Metriken identisch. Zunächst seien die Kristalle als orthorhombisch dipyramidal angenommen, wie es auch bei Zhang *et al.* [173] beschrieben ist.

Die Wachstumsbedingungen der Kristalle sind in Tabelle A.9 im Anhang angeführt und in Tabelle 5.3 zusammen gefasst. Die Wahl der Parameter orientierte sich an eigenen schon früher durchgeführten Züchtungsversuchen von Boraten, z. B. [99, 127] und den angegebenen Parametern in Kapitel 3.3.

Tab. 5.3.: Allgemeine Wachstumsbedingungen der durchgeführten Kristallzüchtungsexperimente an SGB nach dem Chzochralski-Verfahren

Tiegel	Ir, \varnothing 40 mm, Höhe 40 mm
Atmosphäre	N ₂
Homogenisierungszeit der Schmelze	2 h
Ziehrate	1 mm/h
Rotationsrate	4 min ⁻¹
Kristallgröße	
Hals	\varnothing 5 mm, Länge 40–50 mm
Schulter	Länge 9–11 mm, \angle 45–90°
Zylinder	\varnothing 12–18 mm, Länge 40–50 mm
Abkühlzeit	20–30 h

Die zu bestimmende Wachstumsrichtung ist gleichzeitig Normalenvektor des durch röntgenographische Untersuchungen bestimmbaren $\{hkl\}$ (Kapitel 5.5), welches zur Wachstumsrichtung äquivalent ist (Tabelle 5.4, S. 64). Die Wachstumsrichtung ist nicht eindeutig bestimmt, da es mindestens zwei kristallographisch äquivalente Wachstumsrichtungen gibt, die durch Röntgenanalysen nicht unterschieden werden können. Sie wird daher der kristallographischen Notation folgend als $\langle uvw \rangle$ angegeben. Für die Kristalle SGB4–SGB99 konnte keine Wachstumsrichtung bestimmt werden.

Die Bestimmung des Millerschen Indizes zur Ableitung der Wachstumsrichtung (Wachstumsrichtung entspricht in etwa der Ziehrichtung des Kristalls, geringe Winkelabweichungen sind möglich) wurde am Fuß der Kristalle durchgeführt. Dazu wurde der Kris-

tallfuß abgeschnitten und entsprechend des Absatzes zwischen Zylinder und Fuß des Kristalls, der beim Abziehen entsteht, orientiert geschliffen. Die Fläche wurde am Gerät 3000 TT gemessen und danach indiziert (Kapitel 5.5).

Die ersten drei gezüchteten Kristalle zeigen sich durchweg gerissen. Mit SGB4 (gezogen am Pt-Rh-Keim) konnten mit neuer Orientierung insgesamt sechs Kristalle gezüchtet werden. Bei nur einem Kristall (SGB9) gelang eine fehlerfreie Synthese. SGB4 und SGB7 zeigen Fremdphaseneinschlüsse (Kapitel 6.3.1). Selten sind Fremdphasen auch in der Fußspitze feststellbar (z. B. SGB3, Abbildung 5.5). Ansonsten zeigen sich Zylinder-, Schulter- und Halsbereich bei allen weiteren Kristallen frei von Fremdphasen. Die Kristalle SGB10 und SGB11, gezüchtet mit $\langle 101 \rangle$ -Orientierung, weisen beide Risse auf. SGB12 und die folgenden Kristalle, außer SGB15, wurden am \vec{b} -Keim synthetisiert, der aus SGB10 geschnitten wurde. Nur ein Züchtungsexperiment (SGB16) musste abgebrochen werden. Die \vec{b} -Orientierung hat sich während der Experimente als günstigste Ziehrichtung herausgestellt. Es konnten erfolgreich Kristalle bis 18 mm Durchmesser erzeugt werden. SGB15 wuchs am \vec{c} -Keim, auch dieser Kristall zeigt Risse, vor allem im Halsbereich. Allen Kristallen gemein sind Risse im Fußbereich und unterem Zylinderbereich (bis 5 mm oberhalb des Fußansatzes), die sich bisher nicht vermeiden ließen. Sie sind oberflächlich und meist nicht tiefer als ca. 2 mm. Die Risse allgemein entstanden vor allem während der Abkühlphase, außer bei SGB1–SGB3 sowie SGB11, wo Risse im Zylinder schon während der Züchtung ersichtlich waren.

5.3.1. Herstellung orientierter Keime

Zur Keimgewinnung wurden zwei Züchtungsexperimente (SGB1, SGB4) durchgeführt, wobei nur mit SGB4 ein makrodefektfreier Keim erzeugt werden konnte. Dazu wurde ein heterogener Keim in Form eines schmalen Zylinders aus einer Pt-Rh-Legierung nach erfolgter Homogenisierung der Schmelze in diese eingetaucht und direkt mit der Züchtung begonnen. Am heterogenen Keim bildete sich ein zunächst polykristalliner Ansatz von SGB (Versuchsbedingungen in den Tabellen 5.3 und A.9). Im Falle von SGB1 war ein Teil des Halses monokristallin, beobachtet während der Züchtung, wobei sich mit Beginn der Schulteröffnung erste Risse zeigten, die sich im Kristall fortsetzten. Da dies bei den beiden folgenden Kristallen ebenso der Fall war und aufgrund dessen die Gewinnung eines makrodefektfreien orientierten Keimes nicht möglich war, wurde erneut am Pt-

Rh-Keim angesetzt. Es bildete sich eine nicht genau bestimmbare Orientierung, wie in Tabelle 5.4 angegeben. Die Kristallqualität kann im oberen Zylinderbereich als gut eingeschätzt werden, im unteren Teil zeigen sich zunehmende Fremdphaseneinschlüsse.

Alle weiteren Keime wurden durch Präparation aus dem Hals gewonnen, wenn es sich um dieselbe Orientierung handelte. Ansonsten konnten die Keime aus dem Zylinderbereich geschnitten werden. Zur Orientierungshilfe konnten einzelne Facetten an Kristallen vermessen werden (siehe Kapitel A.2.2 im Anhang) und das sich bildende Rückenmuster genutzt werden.

5.3.2. Beschreibung der gezüchteten Kristalle

Die Kristalle von SGB zeigen sich transparent, klar und fast farblos. Eine sehr leichte Tendenz ins Gelbe, deren Ursache noch ungeklärt ist, kann beobachtet werden. Der Querschnitt der Kristalle ist oval bis fast kreisrund, abhängig von der Wachstumsrichtung. Ebenso abhängig von der Wachstumsrichtung zeigen alle Kristalle ein spezifisches Muster sich bildender Rücken⁸. Aus diesem Grund ist zu allen Wachstumsrichtungen eine schematische Skizze zum Verlauf der Rücken über die Kristalloberfläche und relative Lage zueinander angefertigt. Da an den Kristallen zum Teil Facetten anstelle der Rücken auftreten, konnten deren d-Werte röntgenographisch ermittelt und teilweise Indizes zugewiesen werden (Kapitel 5.5). Die Richtungsvektoren der Netzebenen sind in den Skizzen mit eingetragen. Der Winkel zwischen den Rücken konnte nur sehr ungenau über die Kristallabwicklung gemessen werden und die Skizzen sind nicht exakt winkelgetreu. Entsprechend ist der Winkelfehler mit $\pm 5^\circ$ angegeben, wenngleich aufgrund der Röntgenmessungen eine präzisere Angabe des Winkels zwischen den Rücken möglich wäre. Die Größe der Facetten, die den jeweiligen Rücken ergeben, ist kleiner als 100 μm , die beobachtbaren Flächen zumeist gerundet. Morphologische Beschreibungen durch lichtmikroskopische Untersuchungen sind daher nur bedingt oder aufgrund der Größe gar nicht möglich.

Am Ansatzpunkt ist der Kristall meist verbreitert, da sich die Wachstumsbedingungen zum Zeitpunkt des Ansetzens nicht exakt einstellen ließen. Außerdem ist die Oberfläche

⁸Ein Rücken bezeichnet eine Aneinanderreihung von kleinen, hervorstehenden Facetten, die alle dieselbe kristallographische Orientierung besitzen. Sie sind linienförmig parallel der Wachstumsrichtung über Teile des Kristalls oder den gesamten Kristall angeordnet.

am Halsansatz meist rau und mit einer dünnen Schicht IrO_2 ⁹ überzogen. Die restliche Kristalloberfläche ist glatt und durchsichtig, wobei sich eine typische Wachstumsstreifung abzeichnet. Zumeist sind durch den Iridiumabbrand kleinere Oxidpartikel auf der Oberfläche der Kristalle feststellbar (z. B. Abbildung 5.8). Auf die Oberfläche der Kristallfüße sind häufig kleinere Schmelzreste in Form von Tropfen aufgewachsen (Abbildung 5.3), wobei dies nicht grundsätzlich beobachtet werden kann. In sich sind diese zumeist gerissen und erscheinen dadurch bei Betrachtung weiß. Daneben lässt sich an der Oberfläche der Kristallfüße fast immer ein dendritisches Wachstum, vermutlich ebenfalls während des Abziehens schnell auskristallisierte Schmelze (hoher Temperaturgradient), beobachten (Abbildung 5.3). Außer bei SGB10 und SGB11 treten an allen Füßen kleinere Facetten (ca. 6-8 mm²) auf (als Beispiel Abbildung 5.3). Diese Flächen sind entweder rau und mit einer parallelen Streifung versehen, dann meist auch leicht gerundet oder glatt ausgebildet (siehe folgende Beschreibungen für die einzelnen Wachstumsrichtungen). Der Kristallfuß ist zudem grundsätzlich kegelförmig in Wachstumsrichtung ausgebildet, was auf eine konvexe Phasengrenze zwischen Kristall und Schmelze schließen lässt.

Hals, Schulter und Zylinder der Kristalle sind zum Großteil frei von Rissen. Sind Kristalle gerissen, so lässt sich aus den Rissen kein Muster ableiten. Es zeigen sich an allen Kristallen im Fuß- und unteren Zylinderbereich (bis ca. 0,5 cm oberhalb des Fußansatzes) scheinbar typische Risse (Abbildung 5.3), deren Richtung im Kristallkörper auch bei unterschiedlichen Wachstumsrichtungen zumeist ähnlich ist. Sie verlaufen idealisiert betrachtet parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Ähnlichkeit scheint demnach einerseits experimentell und andererseits durch die Verbindung selbst bedingt zu sein. Dabei sind Wärmeleitfähigkeit und Ausdehnungsverhalten des Materials, wie auch Geschwindigkeit des Abziehens und Abkühlregime entscheidend. Bei $\langle 010 \rangle$ -Orientierung treten zusätzlich Risse im oberen Bereich des Halses auf, dort, wo der Kristall den passiven Nachheizer verließ und dadurch einem höheren Wärmegradienten ausgesetzt war. Sie sind maximal 1 mm tief und beeinflussen die Züchtung nicht. Eine Spaltbarkeit konnte entsprechend nicht festgestellt werden.

Die Härte der Kristalle konnte mit 5–5,5 nach Mohs bestimmt werden. Des Weiteren ist SGB nicht hygroskopisch.

⁹Das Oxid entsteht während des ca. einwöchigen Züchtungsprozesses durch Oxidation des Tiegels. Trotz Verwendung von Stickstoff (Reinheit 99,999 %) lässt sich die Entstehung nicht vollständig vermeiden. Der Oxidationsvorgang wird als Abbrand bezeichnet [155].

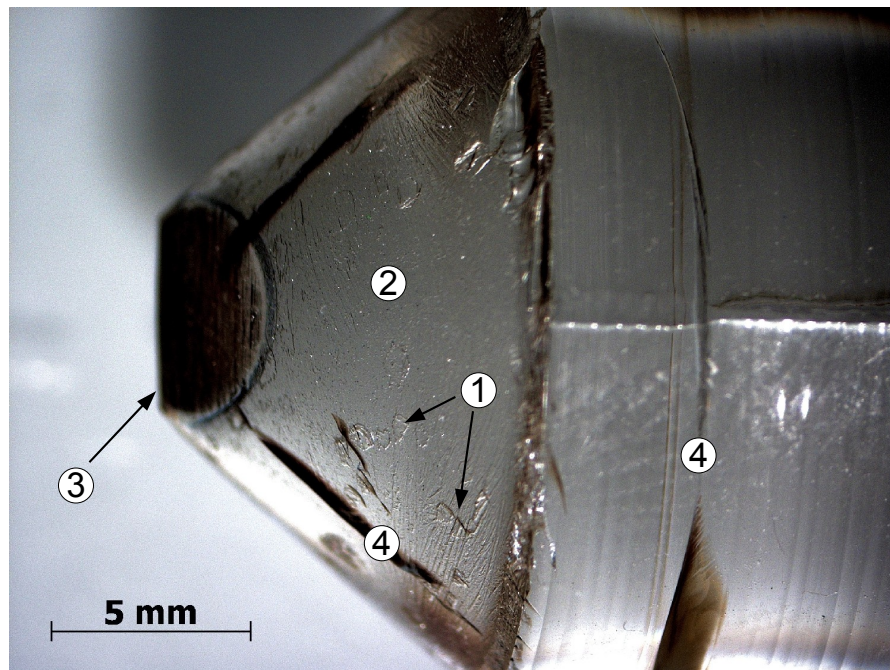


Abb. 5.3.: Unterer Zylinder- und Fußbereich des Kristalls SGB12. Es sind dargestellt: 1 Aufwuchs von Schmelzresten, 2 Dendriten an der Fußoberfläche, 3 raue Facette mit Parallelstreifung, 4 Risse im unteren Zylinder- und Fußbereich.

Anhand von Messungen der Längen der einzelnen Züchtungsbereiche (Hals, Schulter, Zylinder, Fuß) lassen sich eine Verzögerung der Öffnung der Schulter und damit auch ein verkürzter Zylinder feststellen. Die Verzögerung zwischen programmierter und realisierter Schulteröffnung liegt im Bereich von 2–3 mm oder entsprechend 2–3 h und ist einerseits mit der starken Unterkühlbarkeit der Schmelze (Kapitel 6.4.1), andererseits mit der Wärmeübertragung vom System Spule-Tiegel zur Schmelze und der Wärmekapazität der Schmelze begründbar. Die Wärmekapazität der Schmelze wurde nicht bestimmt.

Es folgt eine phänomenologische Beschreibung makroskopischer Eigenschaften der Kristalle. Die Bestimmung der Phasenreinheit von Kristallen, Tiegelrest oder auch Phasen am Außenrand des Tiegels finden sich in Kapitel 5.4. Da für fünf Richtungen gezüchtete Kristalle vorliegen, wird die Bestimmung der Wachstumsrichtung in Kapitel 5.5 abgehandelt.

Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$

Die Kristalle SGB1–SGB3 wurden mit Durchmessern von 12–15 mm gezüchtet. Der Hals von SGB1 diente als Keim für SGB2 und SGB3, war jedoch gerissen. Der Querschnitt

ist leicht oval, wobei das Durchmesser Verhältnis zwischen maximalem und minimalem Durchmesser etwa 1,03 beträgt. Die Schulter ist bei allen Kristallen symmetrisch geöffnet und der Durchmesser der Zylinder stabil. Die Variation des Öffnungswinkels der Schulter zwischen 45° – 90° zeigte, dass ein Öffnungswinkel von 90° zu geringerer Rissbildung während des Versuchs führte, als es bei 45° oder 60° der Fall war. Daher wurde die Öffnung mit 90° für weitere Versuche (ab SGB4) gewählt und konnte auf alle Versuche übertragen werden.

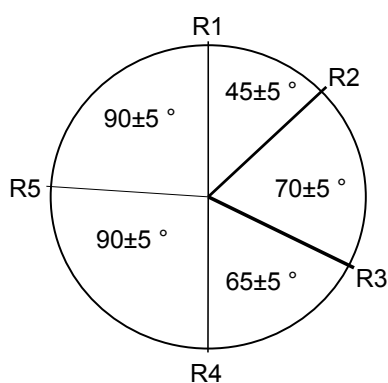


Abb. 5.4.: Skizze der Rückenlagen an Kristallen mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Die Rückenbezeichnung ist willkürlich gewählt. Die Rücken verlaufen über den gesamten Kristall. Die Liniestärke spiegelt die relative Größe der Rücken wider.

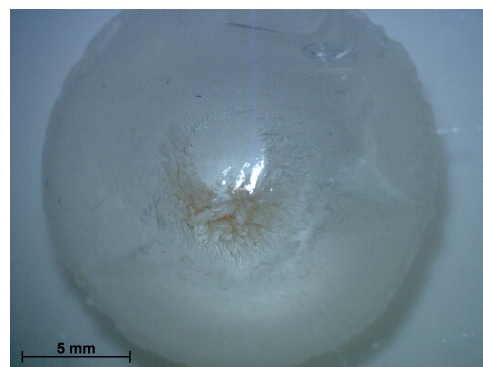


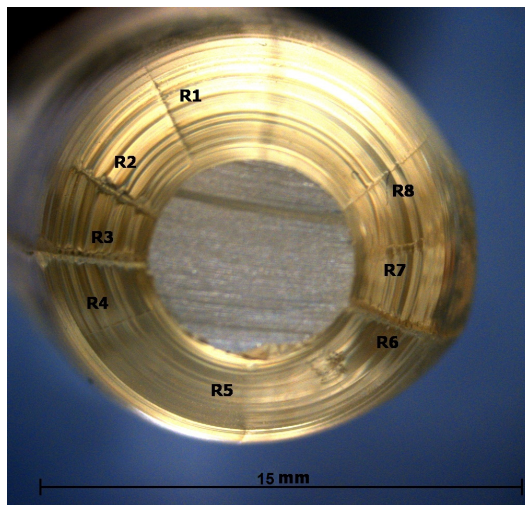
Abb. 5.5.: Foto der Facette am Fuß von SGB3, vermutlich rötliche Fremdphase ist in der Fußspitze feststellbar.

Die Kristalle zeigen sich vollständig gerissen. Während der Züchtung waren Großteile der Kristalle unbeschadet. Wenige Risse zeigten sich während der Züchtung, der Hauptteil erst nach der Abkühlphase. Viele Risse laufen schräg durch den Kristall, aber in unterschiedliche Richtungen. Der Bruch auf den Rissflächen ist muschelartig. Eine Variation des Durchmessers, des Öffnungswinkels und der Dauer der Abkühlphase zeigte keine Veränderung des Ergebnisses. Intakte Einkristalle ließen sich nicht erzeugen.

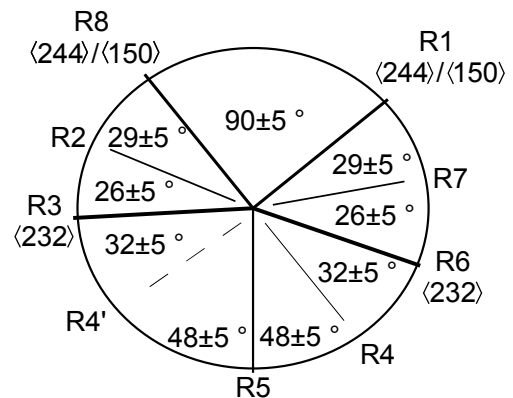
Auf der Kristalloberfläche verlaufen fünf Rücken unterschiedlich starker Ausprägung (Abbildung 5.4). Am Fuß des Kristall ist eine kleine Facette zu verzeichnen, die schräg zur Ziehrichtung verläuft (Abbildung 5.5). Die Oberfläche ist glatt.

Kristalle SGB4–SGB9, Wachstumsrichtung wenige Grad von $\langle 208 \rangle$ abweichend

Insgesamt wurden sechs Züchtungsversuche, SGB4–SGB9, mit gleicher Wachstumsrichtung, durchgeführt. Im Falle von SGB4 wurde ein Einkristall am heterogenen Keim erzeugt. Der Versuch war mithilfe eines Keimstückes aus dem Hals von SGB4 zum Teil reproduzierbar. Die Parameter der Züchtung blieben während der Versuche weitestgehend gleich. Bei SGB8 wurde der Durchmesser auf 18 mm angehoben, der Kristall war nach der Abkühlung von der Schulter bis zum Fuß gerissen. SGB9 wurde mit 16 mm Durchmesser erfolgreich gezüchtet. Die Ausbildung der Kristalle ist unterschiedlich, was die Form des Zylinders angeht. Der Durchmesser variiert innerhalb des Kristalls stärker (z. B. Abbildung 5.7a) und ist teils asymmetrisch ausgebildet (SGB4, SGB5 und SGB7). Letzteres trifft auch auf die Schulter zu. Die Öffnung der Schulter tendiert trotz der eingestellten 90° zu größeren Winkeln (SGB5 ca. 120°), veranlasst durch die beschriebene Trägheit des Systems.

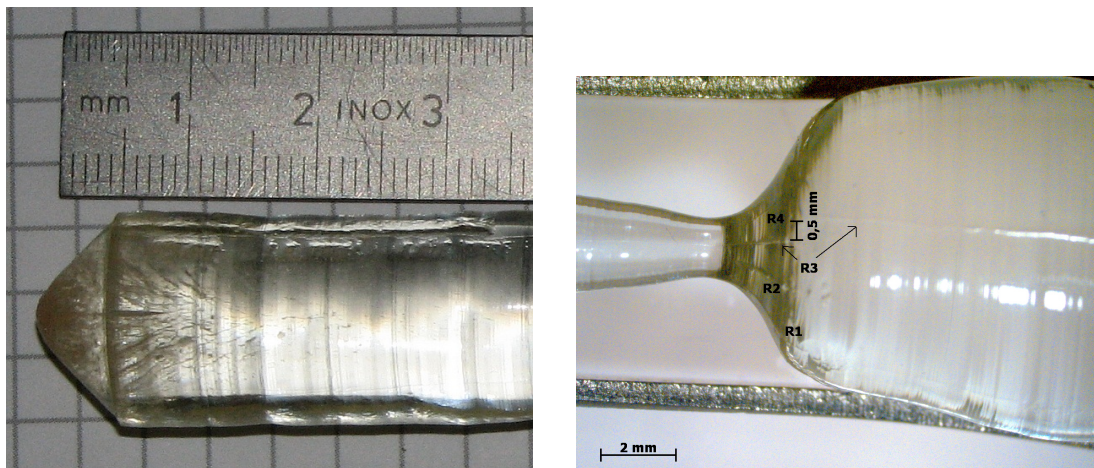


(a) Kristallzüchtungsversuch SGB4, Sicht auf den Kristall etwa parallel zur Wachstumsrichtung im Schulterbereich.



(b) Skizzierung der Rückenlagen an Kristallen SGB4–9

Abb. 5.6.: Abbildung der Rückenlagen, einerseits an SGB4, andererseits als Skizzierung für SGB4–9, teils mit Indizierung. Die Rückenbezeichnung ist willkürlich gewählt. Vollständig radiale Linien stellen Rücken, die über den gesamten Kristall laufen, dar, alle anderen Linien Rücken im Schulterbereich. Die Linienstärke spiegelt die relative Größe der Rücken wider.



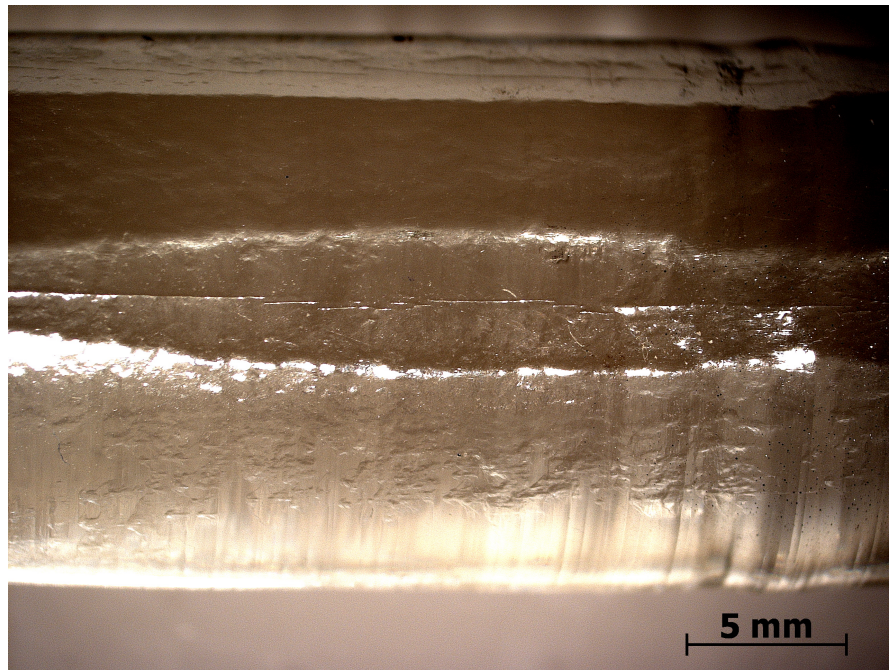
(a) Darstellung von SGB4, Teil des Zylinders und Fuß. Es werden vor allem zum Ende des Zylinders und im Fuß Einschlüsse sichtbar.

(b) Kristallzüchtungsversuch SGB5, Versetzung an Rücken R3 im Bereich der Schulter, beobachtet an SGB4–SGB7.

Abb. 5.7.: Makroskopisch und mikroskopisch sichtbare Defekte an SGB4 und SGB5. Beispielhaft für die gewählte Wachstumsrichtung der Kristalle SGB4–SGB9.

Der Querschnitt der Kristalle ist oval, wobei das Durchmesserverhältnis zwischen kleinstem und größtem Querschnitt bei maximal 1,15 liegt (SGB7). Die Oberfläche ist zumeist glatt, die Kristalle durchsichtig. SGB4 weist an den Stellen des größten Durchmessers Einschlüsse von Gas auf, die auf unzureichende Homogenisierung zurück zu führen sind. Sie lassen sich sonst nicht feststellen. Des Weiteren verlaufen neun Rücken über die gesamte oder über Teile der Oberfläche des Kristalls (Abbildung 5.6). An einigen der Rücken, vor allem an R3, lassen sich Versetzungen beobachten (Abbildung 5.7b). Sie können an den Kristallen SGB4–SGB7 festgestellt werden. An Kristall SGB7 sind zusätzlich zu Rücken R1/R8 und R3/R6 Facetten, die tangential zu dem jeweiligen Rücken verlaufen, ausgebildet (Abbildung 5.8). Am Fuß der Kristalle findet sich eine weitere Facette, ähnlich der für die Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$ (Abbildung 5.5). Die Facetten treten sowohl glatt (z. B. SGB8) als rau (z. B. SGB5) mit paralleler Streifung auf. Zerlegt man den Richtungsvektor der Streifen in zwei Vektorkomponenten, so verläuft eine Vektorkomponente parallel zur Wachstumsrichtung, die andere senkrecht dazu.

Die Kristalle SGB4 und SGB7 zeigen Fremdphaseneinschlüsse. Eine genauere Beschreibung findet sich in Kapitel 6.3.1 (Mikroskopieaufnahmen der dazu präparierten und verwendeten Dünnschliffe siehe Kapitel A.2.3, Anhang). Insgesamt konnten vier ver-



* Der Kristall fiel nach dem Abziehen in die Schmelze zurück. Diese erstarrte fast augenblicklich, jedoch führte der Aufprall des Kristalls zum Aufspritzen der Schmelze, die teilweise am Kristall anhaften blieb und darauf tropfenförmig kristallisierte. Dies ist stärker im Bereich des größten Durchmessers, schwächer im Bereich des kleineren Durchmessers zu beobachten (Kristall ist oval).

Abb. 5.8.: Kristallzüchtungsversuch SGB7* Darstellung einer Facette, die tangential zu Rücken R6 verläuft. R6 ist weiterhin ausgebildet.

schiedene Phasen neben SGB unterschieden werden. Es handelt sich vermutlich vor allem um längliche Gd_2O_3 -Kristalle sowie weitere Oxide, reicher an Gd und untergeordnet Sr und Al. Die Fremdphasenanteile nehmen im Verlauf des Zylinders zu. Die Anordnung der Fremdphasen ist stark durch die Rotation des Kristalls beeinflusst (Abbildung 5.7a). In anderen Kristallen konnten derartige Einschlüsse nicht festgestellt werden. SGB6 und SGB8 sind vor allem im Zylinder gerissen. Die Risse zeigen keine erkennbare Wiederholung, der muschelige Bruch bestätigt sich.

Sieht man von auftretenden Fremdphasen ab, ist dennoch nur ein Kristall, SGB9, ohne größere Defekte, außer den benannten Rissen im unteren Zylinder und Fußbereich, gezüchtet worden. Das Wachstum von Einkristallen ist unter den gegebenen Bedingungen reproduzierbar, jedoch stärker durch diese beeinflusst.

Wachstumsrichtung $\langle 101 \rangle$

Am Keim, geschnitten aus SGB8, konnte mit Versuch SGB10 ein beinahe kreisrunder Kristall des SGB synthetisiert werden. Die Parameter wurden den vorherigen Versuchen entsprechend gewählt. Risse konnten schon während der Züchtung im Halsbereich beobachtet werden. Der Versuch war mit einem entsprechend orientierten Keim reproduzierbar, jedoch nicht mit gleichem Ergebnis. SGB11 zeigte sich fast vollständig gerissen. Während des Kristallzüchtungsversuchs zeigten sich wenige Risse. Nach der Abkühlung war der vollständige Kristall gerissen. Vermutlich lässt dies auf einen erhöhten Spannungsaufbau schließen. Die Annahme wird verstärkt, da der Kristall SGB10 während des Zerschneidens des Zylinders zur Keimgewinnung riss. Je weiter man sich dem Fuß näherte, desto geringer war die Neigung zur Rissbildung ausgeprägt. Die Risse zeigen kein sich wiederholendes Muster. Die Wachstumsrichtung $\langle 101 \rangle$ ist durch den sehr wahrscheinlich feststellbaren Spannungsaufbau als ungünstig einzustufen. Eine Variation der Züchtungsparameter wurde nicht angestrebt, ebenso weitere Züchtungsversuche.

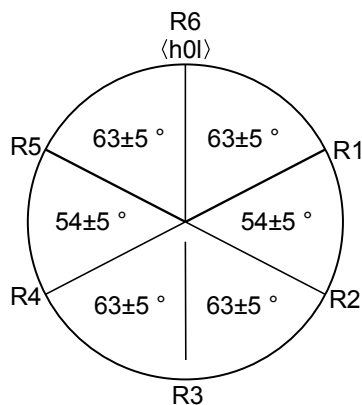


Abb. 5.9.: Skizze der Rückenlagen an Kristallen mit $\langle 101 \rangle$ -Orientierung. Die Rückenbezeichnung ist willkürlich gewählt. Vollständig radiale Linien stellen Rücken, die über den gesamten Kristall laufen, dar, alle anderen Linien Rücken im Schulterbereich. Die Linienstärke spiegelt die relative Größe der Rücken wider.

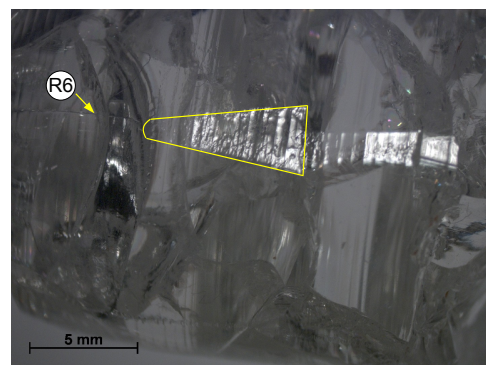


Abb. 5.10.: SGB11, Facettenfläche (gelb markiert), die anstelle von Rücken R6 (Markierung mit gelbem Pfeil) im Zylinderbereich des Kristalls auftritt.

Die Oberfläche der Kristalle zeigt sich glatt und mit typischer Wachstumsstreifung. Einschnürungen, vermutlich durch leichte Schwankungen der Generatorleistung, lassen sich wie auch bei allen anderen Kristallen beobachten. Es verlaufen sechs Rücken über den Kristall, alle von sehr schwacher Ausbildung (Abbildung 5.9). Rücken R6 ist im gesamten Zylinderbereich sichtbar und bei SGB11 nach der Schulter über etwa 0,5 cm als Facettenfläche, bis 3 mm breit, ausgebildet (Abbildung 5.10). Der Rücken ist an dieser Stelle unterbrochen.

Aufgrund der Kenntnis der Züchtungsrichtung und der hkl des Rückens R6 war die Gewinnung eines \vec{b} -orientierte Kristallstücks möglich. Dieses konnte präpariert und zu weiteren Kristallzüchtungsversuchen verwendet werden.

Wachstumsrichtung $\langle 010 \rangle$

Die Erzeugung eines Einkristalls in \vec{b} -Richtung gelang mit einem Keim, geschnitten aus SGB10. Die Kristalle sind ihres Querschnitts nach beinahe kreisrund und bis auf wenige Risse im Fuß und unteren Zylinderbereich sowie oberen Halsbereich makrodefektfrei. Eine Variation des Durchmessers war bis auf 18 mm erfolgreich, ohne eine Qualitätsminderung zu beobachten. Risse sind an denselben Stellen wie bei SGB4–SGB9, jedoch nicht oberhalb von 0,5 cm über dem Fuß und ebenfalls nur im oberen Halsbereich, beobachtbar. Es lassen sich keine Einschlüsse oder Defekte feststellen. Die verwendeten Parameter der vorhergehenden Versuche ließen sich soweit übernehmen, um Einkristalle zu züchten. Bei der Züchtung konnten vier von fünf Einkristallen (SGB12–SGB14, SGB17) erfolgreich synthetisiert werden, nur Versuch SGB16 war nicht erfolgreich. Die Fehlerquelle ist aber in einer unzureichenden Präparation des Keimes (der Keim zerbrach am Ende des Versuchs), nicht in der Kristallzüchtung selbst oder der Ziehrichtung zu suchen.

Wie alle bisher gezogenen Kristalle zeigt auch diese Richtung eine Tendenz zur Ausbildung von Rücken beziehungsweise Facetten (Abbildung 5.11) sowie die Tendenz an thermisch belasteten Stellen (oberer Hals- und Fußbereich) zu reißen. Insgesamt verlaufen vier Rücken über den Kristall, wobei sich je zwei der Rücken gegenüber liegen und eine ähnliche Ausbildung zeigen (selbe Indizierung). Aufgrund der erfolgreichen Indizierung der Rücken kann ein Winkel von 90° zwischen den Rücken angenommen werden (Kapitel 5.5). Leichte Unterschiede in der Ausbildung der Rücken (Facettendichte und

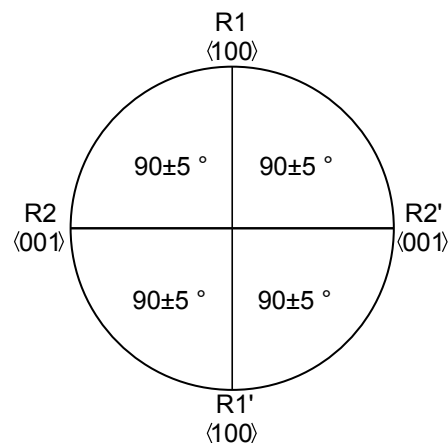


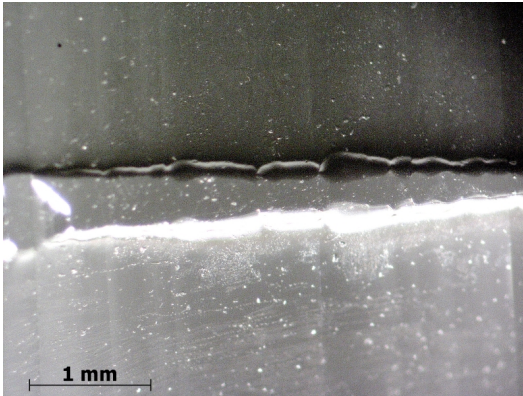
Abb. 5.11.: Skizze der Rückenlagen an Kristallen mit $\langle 010 \rangle$ -Orientierung. Die Rückenbezeichnung ist willkürlich gewählt. R1 und R1' sowie R2 und R2' sind in ihrer Ausbildung ähnlich. Die Rücken verlaufen über den gesamten Kristall. Die Linienstärke spiegelt die relative Größe der Rücken wider.

Größe, Abbildungen 5.12a und 5.12b) lassen sich durch geringe Winkelabweichungen während der Präparation und damit nicht exakt axialer Rotation erklären. Im Bereich des Zylinders sind teils größere Facettenflächen anstelle der Rücken R2/R2' ausgebildet. Es treten an den Kristallen zusätzlich zu den Rücken am Fuß vier Facetten auf (Abbildung 5.11).

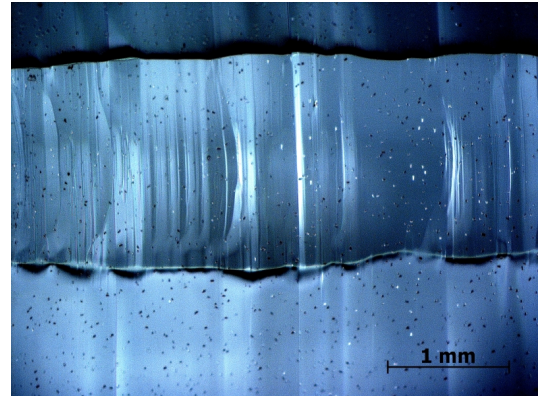
Die Risse verlaufen im Fuß bzw. im Bereich des unteren Zylinderstückes meist etwa senkrecht der Wachstumsrichtung oder etwa parallel dazu. Die parallelen Risse tauchen vor allem an den Rücken R1 und R1' auf (siehe Abbildung 5.12d), selbiges gilt für den Hals. Sie sind oberflächlich, maximal 1–2 mm tief und möglicherweise rotations- oder spiegelsymmetrisch zur $\langle 010 \rangle$ oder (001) . Sie haben bei allen Kristallen eine sehr ähnliche Ausprägung, verlaufen aber teils in leicht unterschiedlichem Winkel zum Kristall. Mögliche Ursachen für das Auftreten der Risse am Fuß sind der thermische Schock beim Abziehen des Kristalls aus der Schmelze und am Hals das Verlassen des passiven Nachheizers.

Die Reproduzierbarkeit von Kristallen in \vec{b} -Richtung ist aufgrund der Qualität und der geringen Ausbildungsunterschiede als günstig einzuschätzen. In allen Fällen ist die Oberfläche des Kristalls durchsichtig und weist einen hohen Glasglanz auf. Sie ist nur durch Wachstumsstreifung und geringe Durchmesserabweichungen leicht gewellt. Unter Zuhilfenahme der bekannten Indizierung der Rücken und bekannter Wachstumsrichtung

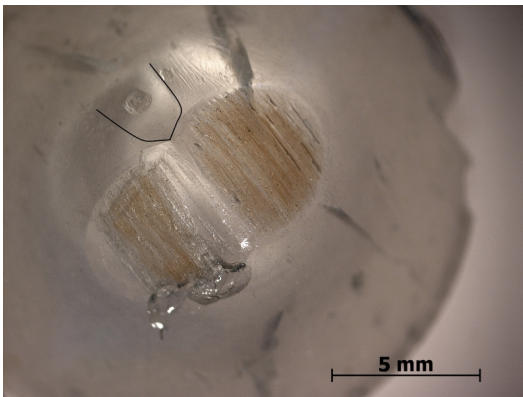
eignen sie sich zusätzlich hervorragend zur Gewinnung orientierter Stücke mit geringem präparativen Aufwand.



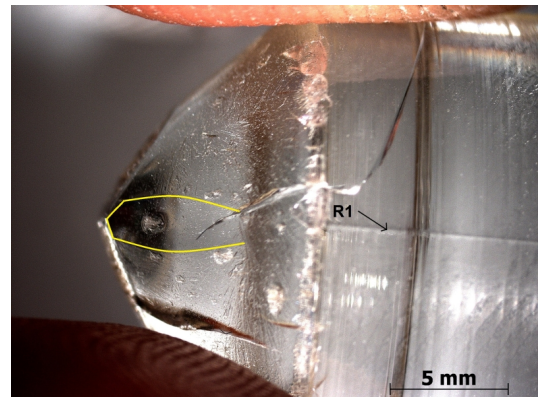
(a) Detailbild zu den Facetten auf dem Rücken R2/R2' an SGB12, einzelne Facetten lassen sich unterscheiden.



(b) Detailbild zu den Facetten auf dem Rücken R2/R2' an SGB13, einzelne Facetten lassen sich nicht mehr unterscheiden, sind aber noch als Rücken ausgebildet.



(c) Facetten im Fußbereich, hier SGB12, raue Facette auf dem Fuß folgen auf Rücken R2/R2' auf dem Zylinder, markierte glatte Facette folgt auf R1/R1', sie ist auf der gegenüberliegenden Seite des Fußes nochmals ausgebildet



(d) Darstellung der glatten Facettenfläche an SGB12. Sie folgen auf dem Fuß auf Rücken R1/R1' auf dem Zylinder.

Abb. 5.12.: Detaildarstellungen von Rücken R2/R2' auf den Kristallen SGB12 und SGB13, sowie Facetten auf dem Fuß des Kristalls SGB12

Wachstumsrichtung $\langle 001 \rangle$

Es wurde ein Kristallzüchtungsversuch (SGB15) mit der Wachstumsrichtung $\langle 001 \rangle$ realisiert. Kristalle in \vec{c} -Richtung gezogen zeigen ein sehr ähnliches Bild wie SGB10, wobei die Kristalle deutlicher oval ausgebildet sind (Verhältnis der Radien ca. 1,15). Grund hierfür sollten unterschiedlich starke Wachstumsgeschwindigkeiten in die Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$ sein. Der Kristallzylinder ist bis auf den Fußbereich makrodefektfrei, der Hals über große Teile zumindest oberflächlich eingerissen. Die Risse verlaufen etwa senkrecht zur Wachstumsrichtung und entstehen während der Abkühlphase (siehe Tabelle A.9). Wie bei SGB10 kommt es beim Schneiden des Kristalls zur Rissbildung. Es ist anzunehmen, dass vermehrt Spannungen während der Abkühlphase aufgebaut werden. Eine Temperung bzw. eine längere Abkühlphase könnten die Rissbildung vermeiden.

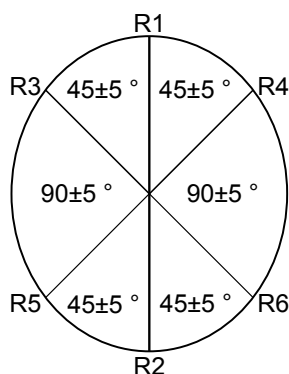


Abb. 5.13.: Skizze der Rückenlagen an Kristallen mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung. Die Rückenbezeichnung ist willkürlich gewählt. Die Rücken verlaufen über den gesamten Kristall. Die Linienstärke spiegelt die relative Größe der Rücken wider.

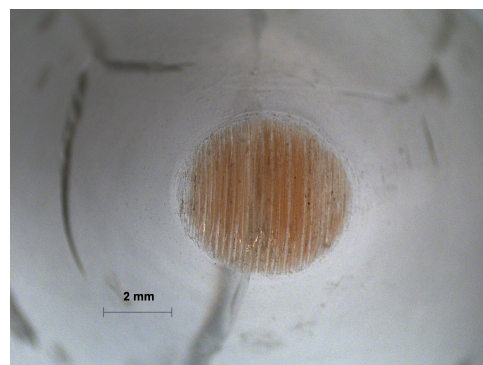


Abb. 5.14.: SGB15, Facette am Kristallfuß. Sie verläuft etwa senkrecht zur Wachstumsrichtung.

Die Rückenausbildung ist ebenfalls der von SGB10 oder SGB11 dem Aussehen nach ähnlich (Abbildung 5.13). An der Fußspitze ist eine Facette zu beobachten. Sie verläuft etwa senkrecht zur Wachstumsrichtung, hat möglicherweise die Millerschen Indizes (001) bzw. $(00\bar{1})$ (Abbildung 5.14). Sie besitzt ebenso parallel verlaufende Linien, die etwa parallel zum größten Radius des Kristallquerschnitts verlaufen.

Die Richtung ist als Ziehrichtung durch einen vermehrten Spannungsaufbau als ungünstig zu betrachten. Vor der Präparation von Kristallstücken führt eine Temperung bei bis zu 800 °C (siehe Kapitel 6.4.2) für ca. 15 h zu einer Spannungsreduzierung.

5.4. Prüfung auf Phasenreinheit

Die Phasenreinheit der Kristalle wurde standardmäßig an vier Kristallproben gemessen. Diese wurden gepulvert und röntgenographisch analysiert, wobei stets nur SGB als Phase nachgewiesen werden konnte. Beispielhaft ist das Diffraktogramm des Kristalls SGB3 unter Abbildung A.8 im Anhang dargestellt. Weitere Messungen wurden an SGB1, SGB4, SGB6 und SGB11 vorgenommen. Fremdphaseneinschlüsse, wie sie bei SGB4 oder SGB7 feststellbar waren, sind in den Kristallen nicht nachweisbar, sollten also etwa unter einem Prozent liegen.

Neben den Kristallen wurden auch die kristallinen Reste im Tiegel und an der Tiegelwandung röntgenographisch analysiert. Bis auf die Probe RT2.1, die nach dem Versuch SGB4 aus dem Tiegel gewonnen wurde und Gd_2O_3 enthält, konnte nur SGB festgestellt werden. Im Anhang finden sich beispielhaft die Diffraktogramme der Proben RT2.1, Abbildung A.9, und RT2.2, Abbildung A.10. Untersuchungen der Tiegelreste folgten auch nach den Kristallzüchtungsversuchen von SGB7, SGB9, SGB12 und SGB15 mit gleichen genannten Ergebnissen.

5.5. Kristallorientierung

Die Bestimmung der Wachstumsrichtung gelang in den meisten Fällen mit Röntgenmessungen nach Bragg-Brentano. Dazu wurde der Fuß einiger Kristalle wie oben angegeben präpariert und röntgenographisch vermessen. Durch die Bedingungen einer Aufnahme in der Bragg-Brentano-Geometrie sollte nur jeweils ein Röntgenreflex, nämlich der der angeschliffenen Fläche des Fußes, zu sehen sein (bei exakter Präparation). Durch die Divergenz des Röntgenstrahls am Gerät 3000TT konnten im Öffnungswinkel von etwa $\pm 2,7^\circ$ Reflexe detektiert werden. Durch die Erfassung von Röntgenreflexen innerhalb der Winkelgrenzen, die durch die Divergenz des Strahls entstehen, können kleine Winkelabweichungen, bedingt durch Sägen und Schleifen, ausgeglichen werden.

Beispielhaft sei dies für SGB15, \bar{c} -orientiert, dargestellt. Es sind vier Reflexe detektierbar, allesamt höhere Ordnungen der (001), die selbst ausgelöscht ist¹⁰ (Abbildung 5.15). Die Winkelgenauigkeit der Reflexe ist aufgrund des Präparationsfehlers und der Breite der gemessenen Reflexe nicht sehr exakt. Vor allem für größere Millersche Indizes liegen die theoretischen Reflexmaxima über 2θ sehr eng beieinander. Damit passen teils mehrere hkl zu ein und demselben gemessenen Reflex. Für $d_{hkl}=0.268$ nm beispielsweise kommen als mögliche hkl nur die 006 und die 131 in Frage. Die Ebenen (001) und (131) schließen einen Winkel von $80,4^\circ$ ein. Damit kann die 131 als Reflex nicht realisiert sein. Der logische Schluss ist damit, dass die 006 realisiert ist. Die Methode eignet sich daher besonders zur Indizierung von Reflexen mit großen d-Werten. Entsprechend sind alle niedrigen Indizierungen als sicher zu betrachten (Tabelle A.12 im Anhang und Tabelle 5.4 folgend).

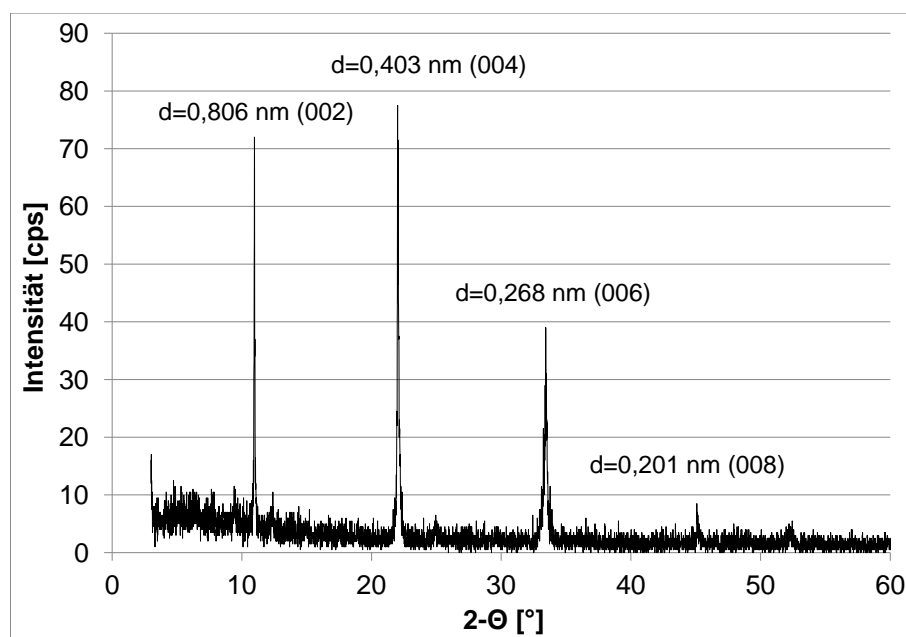


Abb. 5.15.: Röntgendiffraktogramm des Fußes von Kristall SGB15, Anschnitt senkrecht der Wachstumsrichtung zur Bestimmung dieser

¹⁰Einige Reflexe sind aufgrund der Auslöschungsregeln in den Raumgruppen $Pnam$ oder $Pna2_1$ nicht messbar. Eine 2_1 -Schraubenachse beispielsweise führt zur Auslöschung aller ungeraden Reflexe entlang der Hauptachsen. Die verschiedenen Gleitspiegelebenen haben unterschiedliche Auslöschungen zur Folge. Alle $h0l$ -Reflexe zum Beispiel sind aufgrund der a -Gleitspiegelebenen ausgelöscht, wenn sie nicht der Gleichung $h=2n$ gehorchen.

Tab. 5.4.: Angabe der Wachstumsrichtungen der Kristalle SGB1–SGB17

Kristalle:	SGB1–	SGB4–	SGB10–	SGB12–SGB14,	SGB15
	SGB3	SGB9	SGB11	SGB16–SGB17	
Orientierung:	$\langle 111 \rangle$	—	$\langle 101 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$

Die Bestimmung der Wachstumsrichtung der Kristalle SGB4–SGB9 ist nicht möglich. Zwar lassen sich d-Werte bestimmen und diesen aufgrund der maximal möglichen Winkelabweichung auch Indizes zuweisen, aber der Winkel zwischen (104) und (4 1 15) beträgt $6,24^\circ$. Die 208 und die 4,1,15 sollten demnach nicht gleichzeitig am Kristallfuß messbar sein. Der Kristallfuß sollte nur geringe Winkelabweichungen aufweisen. Die Ziehrichtung weicht dementsprechend möglicherweise um einige Grad von den gemessenen ab und lässt sich nicht indizieren. Da das Ergebnis nicht eindeutig ist, kann keine Indizierung angegeben werden.

Neben den Ziehrichtungen wurden die Facettenflächen, die je an einigen Kristallen beobachtet wurden, vermessen. Die Röntgenbeugung fand am Gerät Bruker D8 Discover mit Flächendetektor statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammen gefasst. In vielen Fällen der Bestimmung der Facettenflächen ist die Bragg'sche Gleichung leicht verletzt, da die Facettenflächen sehr klein und teils gekrümmt sind und sich die Facettenflächen der Kristalle nicht exakt parallel zur Fokusebene des Gerätes ausrichten ließen. Eine entsprechende Abweichung im Winkel χ , also der leichten Verkipfung der Fokusebene, wurde bei den aufgenommenen Diffraktogrammen berücksichtigt (Kapitel A.2.2). Der χ -Winkel wird dabei im Wendepunkt, also der größten Abweichung der zu messenden Netzebenenchar zur Fokusebene, gemessen. Es wurde der Netzebenenabstand der Fläche, die am nächsten zur Fokusebene liegt, angegeben und die möglichen $\langle uvw \rangle$ bestimmt. Die Rücken an SGB12 wurden alle tangential angeschliffen und jede erzeugte Ebene gemessen, um einen zu großen Winkelfehler auszuschließen. Es konnten nur die angegebenen Netzebenen festgestellt werden (Tabelle 5.5).

Wie aus Tabelle 5.5 hervorgeht, lassen sich für die Wachstumsrichtungen der Kristalle SGB4–SGB9 mindestens zwei Zonenachsen errechnen ($\langle 011 \rangle$, $\langle 15,3,7 \rangle$), wobei keiner der Gittervektoren auf den am Fuß bestimmten Netzebenen, Form $\{104\}$ oder $\{4,1,16\}$, senkrecht steht (ca. 50°). Damit sind die Zonenachsen als mögliche Wachstumsrichtungen auszuschließen und die Schnittpuren der Facetten an SGB4–SGB9 schließen keinen

Tab. 5.5.: Orientierungsmessungen an Facetten der einzelnen Kristalle, Bezeichnung der Facetten bzw. Rücken wie unter Punkt 5.3 eingeführt, die Röntgendiffraktogramme zu den Messungen sowie die graphisch dargestellten Abweichung im Chi-Winkel finden sich im Anhang, Kapitel A.2.2.

Kristall	Rücken	d-Wert [nm]	mögliche {hkl}
SGB7	R1/R8	0,171	{244}, {150}
	R3/R6	0,221	{232}
SGB11	R3	-	{h0l}, {205} {103}
SGB12	R1 (tangential angeschliffen)	0,371	{100}
	R2 (tangential angeschliffen)	0,802	{001}

90°-Winkel ein. Da jedoch die d-Werte sich gegenüberliegender Facetten gleichen, lässt sich ein Symmetrieelement (wahrscheinlich die Spiegelebene auf (010)) zwischen den Facetten vermuten.

Die letzten beiden Messungen an SGB12 dienten einerseits der Bestimmung der Indizierung der Facetten auf den Rücken und andererseits der Festlegung der Lage der \vec{a} - und \vec{c} -Achsen. Somit ist die Gewinnung von orientierten Stücken zur Dilatometrie und optischen Messungen sowie zur Keimgewinnung möglich. Es kann damit durch einfache optische Bestimmung eine sofortige Orientierung eines in Richtung $\langle 010 \rangle$ gezogenen Kristalls vorgenommen werden.

6. Charakterisierung der Einkristalle

6.1. Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung wurde an polierten Stücken der Kristalle SGB12 und SGB13 sowie an einigen Bruchstücken vorgenommen. Grundsätzlich ergab sich eine Dichte von $5,15(1) \text{ gcm}^{-3}$ (Röntgendichte $5,175 \text{ gcm}^{-3}$, siehe Kapitel 6.5.1) für alle Proben. Eine leichte Abweichung der Messwerte zeigten nur Proben mit rauer Oberfläche, wie zum Beispiel Keimstücke, die durch Ir oder IrO_2 angeätzt sind und oberflächlich Risse aufweisen. Die Dichte war an diesen Stücken erwartungsgemäß etwas geringer, weshalb diese Stücken bei der Dichtebestimmung keine Verwendung fanden.

6.2. UV-VIS- und IR-Spektroskopie

Beidseitig polierte und planparallele Scheiben (die Flächennormalen entsprechen den kristallographischen Hauptachsen) der SGB-Kristalle wurden optisch charakterisiert, um deren Transparenz bzw. Absorption von Photonen zu bestimmen (siehe auch Kapitel 4.4.2). Die Messung der Stücke erfolgte senkrecht zur polierten Fläche. Die Messergebnisse für die UV-VIS- und für die IR-Spektroskopie sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 wiedergegeben.

Betrachtet man beide Diagramme zusammen, wird die breite Bandlücke, die von etwa 215–3.450 nm reicht, sichtbar. Das entspricht einer Energie von etwa 5,4 eV für die Bandlücke des Materials. Dabei zeigen sich im UV-VIS-Spektrogramm (Abbildung 6.1) im UV-Bereich einige deutliche Absorptionsbanden. Insgesamt können drei Gruppen von Absorptionsbanden unterschieden werden: zwischen 240–260 nm, zwischen 270–285 nm und zwischen 300–320 nm. Die stärkste Absorption weist die mittlere Gruppe auf, dort wird nur noch ca. 1 % des Lichtes transmittiert.

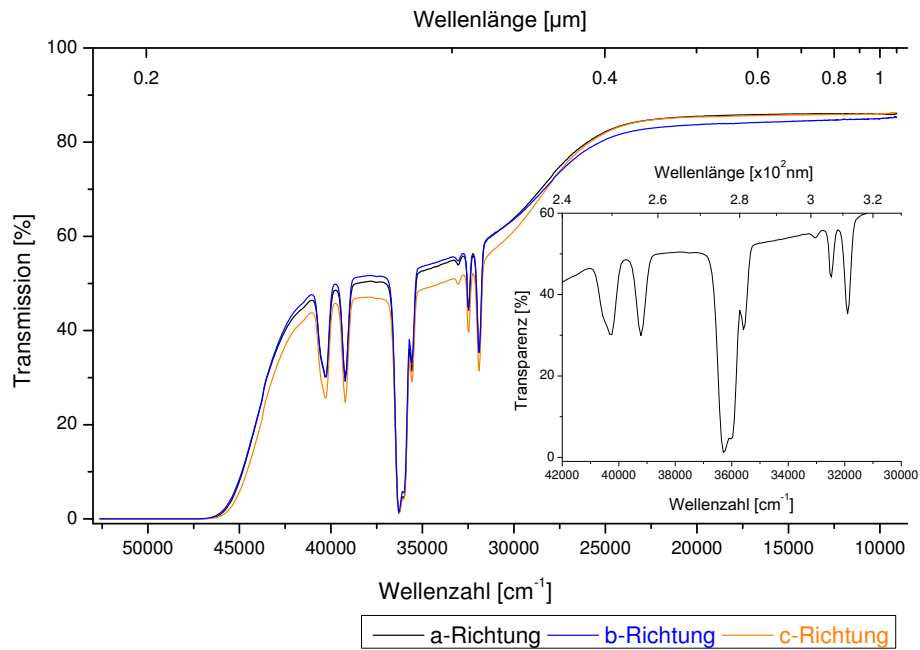


Abb. 6.1.: UV-VIS-Transmissionsspektrum von 2 mm dicken Proben aus den Kristallen SGB12 und SGB13

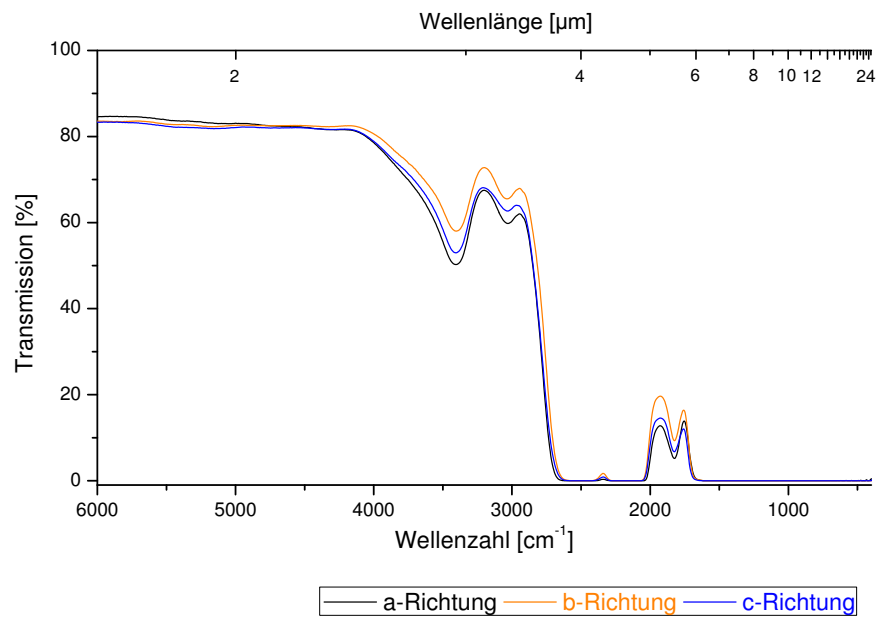


Abb. 6.2.: IR-Transmissionsspektrum von 2 mm dicken Proben aus den Kristallen SGB12 und SGB13

Im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen sich zwei Absorptionsbanden vor der Absorptionskante (Abbildung 6.2). Ab etwa 4.050 cm^{-1} beginnt die Kurve zu fallen, wobei sich zwei deutlich erkennbare Banden anschließen. Die erste bei ca. 3.400 cm^{-1} ist stärker, die bei ca. 3.020 cm^{-1} ist deutlich schwächer. Wahrscheinlich besteht die Bande bei 3.400 cm^{-1} aus zwei Peaks, ein Peak deutet sich bei höheren Wellenzahlen in der Flanke der Bande an.

Nach der Absorptionskante bei ca. 2.750 cm^{-1} schließen sich drei Fenster, in denen das Material unterschiedlich stark durchlässig wird, an. Die kleinste Lücke mit gerade 1,7% Transparenz in \vec{b} -Richtung liegt bei 2.340 cm^{-1} . Zwei etwa gleich starke „Transmissionsfenster“ (nach Aka *et al.* [10]) folgen bei 1.950 cm^{-1} und 1.860 cm^{-1} , wobei die erste eine etwa doppelt so große Halbwertsbreite wie die letzte zeigt.

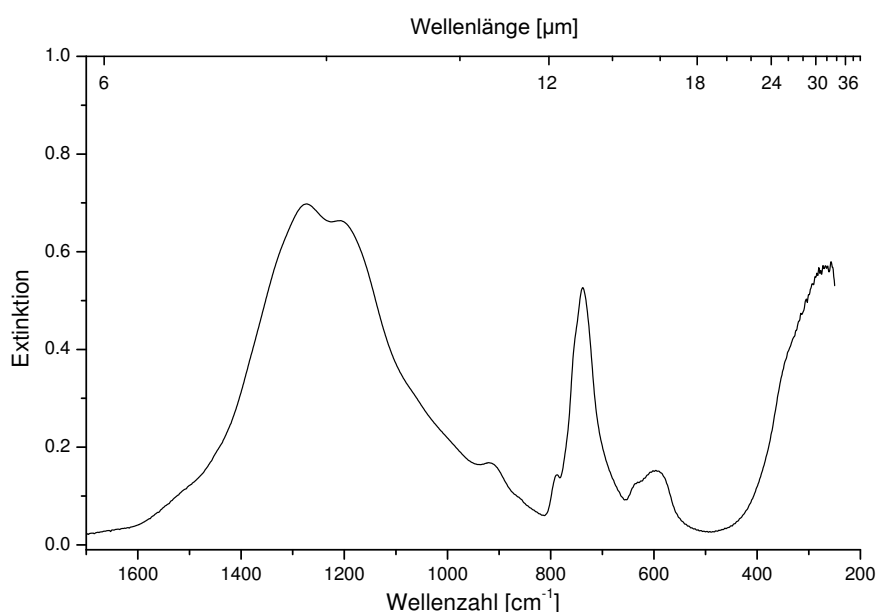


Abb. 6.3.: IR-Transmissionsspektrum einer gepulverten Probe (KBr-Pressling) des Kristalls SGB10

Bei besagten „Transmissionsfenstern“ handelt es sich vermutlich um einen Effekt, der auf eine zu große Probendicke zurück zu führen ist. Die eigentlich jeweils bei größeren Wellenzahlen liegenden Absorptionsbanden sind durch die hohe Extinktion abgeschnitten, weshalb sie nicht vollständig dargestellt sind. Die errechnete Bandlücke könnte entsprechend etwas größer sein. Die Absorptionswerte sollten nur relativ zueinander vergli-

chen werden, da deren absolute Größe nicht genau bekannt ist. Damit lässt sich einzig die Absorptionsbande bei 1.825 cm^{-1} angeben. Die oben angegebenen Werte für die „Transmissionsfenster“ stellen entsprechend lokale Maximalwerte der Transmission dar.

Neben den Kristallstücken wurden auch am Pulver IR-Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein 2 mg Pulver mit 200 mg KBr gemischt und zu einer Tablette gepresst. Schwingungen lassen sich nur in einem Intervallbereich registrieren (Abbildung 6.3).

Anhand des aufgenommenen Spektrums lassen sich mehrere Banden erkennen: zwischen $1.600\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$ eine sehr breite und intensitätsstarke Bande, zwischen $950\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ eine sehr schwache Bande, zwischen $820\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ eine enger begrenzte Bande mehrerer unterscheidbarer Peaks gefolgt von einer breiten und schwachen Bande zwischen $550\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ sowie einer nicht vollständig dargestellten Bande ab 460 cm^{-1} abwärts.

6.3. Elektronenoptische Untersuchungen

6.3.1. Dreidimensionale Defekte in Einkristallen – Einschlussbeschreibung

Die am Kristall SGB4 erstellten Analysen wurden an den Dünnschliffen SGB4.4 und SGB4.5, präpariert aus dem Fuß des Kristalls, durchgeführt. Gerade im Fußbereich ist ein gehäuftes Auftreten von Einschlüssen zu verzeichnen. Deshalb wurden die Dünnschliffe senkrecht zur Wachstumsrichtung aufeinander folgend aus dem Kristallfuß geschnitten. Eine lichtmikroskopische Analyse der Einschlüsse war wegen ihrer geringen Größe nicht durchführbar (Abbildung A.12 im Anhang). Deshalb wurden Untersuchungen am Elektronenmikroskop vorgenommen. Die zu messenden Einschlüsse sind teils kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$. Damit waren chemische Analysen mit der EDX nur qualitativ durchführbar.

Die Einschlüsse sind teils ideomorph, teils xenomorph, jeweils abhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Einige Einschlüsse treten vereinzelt auf, dann meist tropfenförmig. Andere Einschlüsse treten dagegen in Gruppen oder als linienförmige Aneinanderreihungen von Kristalleinschlüssen auf. Die letzt genannten Einschlüsse sind zumeist ideomorph. Die linienförmig angeordneten Einschlüsse befinden sich tendenziell im Randbereich des Kristalls, die tropfenförmigen Einschlüsse treten eher mittig auf (vgl. Abbildung A.12 im Anhang).

Zunächst sollen die tropfenförmigen Einschlüsse detaillierter betrachtet werden (vgl. Abbildungen 6.4a und 6.4b). Sie erscheinen im Durchlicht als rötlich-braune Phasen.

Es lassen sich drei Fakten feststellen:

1. Die Tropfen bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Einschlussphasen, Typ 1 und Typ 2, besonders gut in Abbildung 6.4b ersichtlich.
2. Beide Phasen bestehen aus unterschiedlich großen xenomorphen Individuen. Sie stellen myrmekitartige eutektische Ausscheidungen im Borat dar.
3. Die Einschlüsse sind zum Borat hin sehr scharf abgegrenzt.

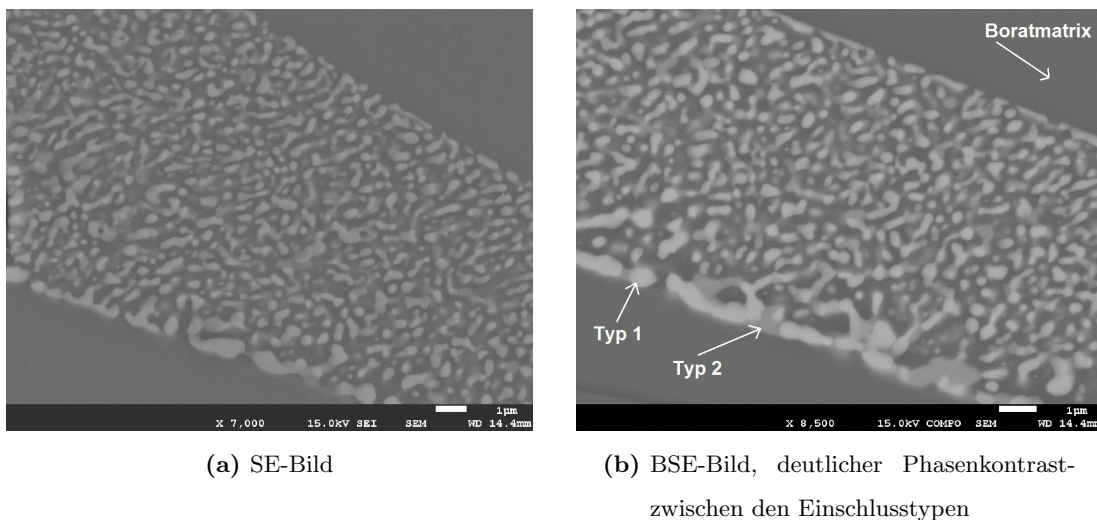


Abb. 6.4.: SE- und BSE-Bild eines tropfenförmigen Einschlusses in SGB4, Schliff SGB4_4, Einschlusstypen 1 und 2, beide Al- und Gd-haltig, Balkengröße 1 µm

Eine Analyse der beiden Phasen ist, wie oben beschrieben, durch die geringe Einschlussgröße der Einzelkristallite nur schwer möglich. Der Phasenkontrast zwischen beiden Einschlussphasen erklärt sich über den Aluminiumanteil. Der relative Gehalt zwischen Gd und Al in der helleren Phase beträgt 29:1, der bei der dunklen etwa 4:1. Die Elektronendichte der hellen Phase ist durch den größeren Gd-Anteil gegenüber der dunkleren Phase erhöht. Da Bor nicht bestimmt wird, lässt sich nicht sagen, ob es sich bei den Einschlüssen um Oxide oder Borate handelt. Der Phasenkontrast zu dem umgebenden Borat legt die Annahme nahe, dass es sich um Oxide handelt, wie weitere Röntgenphasenanalysen bestätigen (siehe Kapitel 5.1 und 5.4). Die Messungen des Borates selbst

spiegeln das Verhältnis zwischen Gd und Sr innerhalb des Fehlers recht gut wider (2:3 für eine stöchiometrische Zusammensetzung).

Neben den oxidischen Phasen tritt in den Schliffen SGB4.4 und SGB4.5 eine weitere Einschlussphase, Typ 3, auf (Abbildung 6.5). Wie anhand der Abbildungen zu sehen ist, treten die Einschlüsse im Kernbereich des Schliffs SGB4.5 eher als unregelmäßige Anhäufungen auf, während sie zum Rand des Kristalls hin meist fadenförmig aneinandergereiht sind. Dieses Phänomen lässt sich durch die ständige Rotation des Kristalls während der Züchtung erklären und ist in beiden Schliffen nachvollziehbar. Im Schliff SGB4.4 sind die Kristallite der Fremdphase sehr klein (1–3 μm), während sie im Schliff SGB4.5 zwischen 6 und 15 μm groß sind. SGB4.4 ist nahe am Zylinderende, SGB4.5 nahe dem Fußende entnommen worden. Es scheint also, dass die Kristallite der Fremdphase in Wachstumsrichtung des Kristalls an Größe zunehmen. Die vorher beschriebenen tropfenförmigen Einschlüsse sind hingegen im Schliff SGB4.5 nicht mehr auffindbar. Scheinbar nimmt ihre Häufigkeit mit fortschreitendem Wachstum wieder ab.

Vom dritten Einschlusstyp wurden mehrere Einschlussgruppen untersucht. Die Form der Kristallite ist zumeist idio- bis hypidiomorph. Die gleichförmige Ausrichtung der idiomorphen Kristallite suggeriert eine orientierte Verwachsung mit dem gezüchteten Kristall (Abbildungen 6.5b und 6.5f).

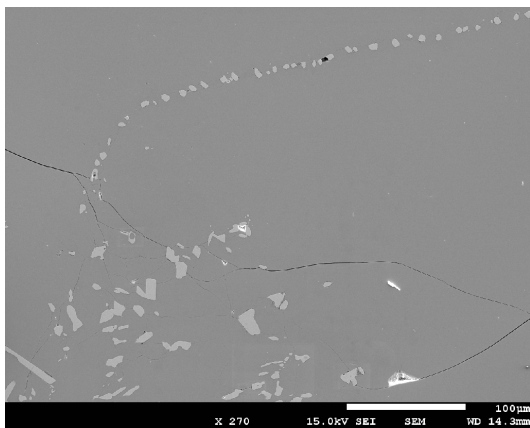
Einige Einschlusskristalle weisen selbst wiederum Einschlüsse des Borates auf (siehe Abbildung 6.5c). Die Einschlüsse des Borates sind vor allem bei idiomorph ausgebildeten Einschlusskristallen zu beobachten. Die Kristallite, Einschlusstyp 3, weisen in vielen Fällen zum inneren Einschluss hin eine idiomorphe bzw. hypidiomorphe Form auf, wobei Kanten und Ecken teils gerundet sind.

Zumeist ist der Habitus der Kristalle im Anschliff isometrisch oder auch etwas länglich. Im Dünnschliff ist zu erkennen, dass die Einschlüsse in Wachstumsrichtung einen nadeligen Habitus aufweisen. Je nachdem, wie weit gekippt ein Einschluss zur Wachstumsrichtung im Kristall liegt, kann sich die Form von isometrisch bis länglich unterscheiden. Somit sind Anschnittseffekte für die untersuchten Formen verantwortlich. Die länglichen Körner zeigen meist eine eher hypidiomorphe Ausbildung. Um die Einschlüsse des Typs 3 treten häufig Risse im umgebenden SGB auf (Abbildungen 6.5c, 6.5e und 6.5f).

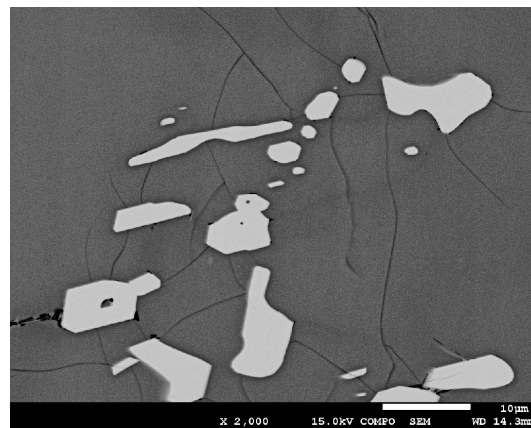
Chemische Analysen mittels EDX-Messung lassen vermuten, dass es sich bei den Einschlüssen des Typs 3 um Gd_2O_3 handelt (Verhältnis etwa 2:3 für Gd:O). Wie in Kapitel

5.4 beschrieben, konnte durch Röntgenanalysen der Tiegelreste Gd_2O_3 nachgewiesen werden.

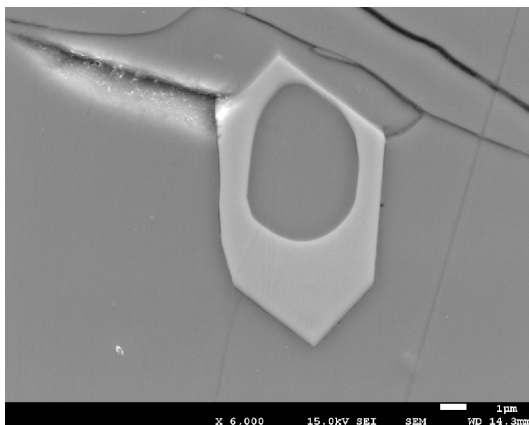
Zwischen den einzelnen Einschlusskristallen, seltener auch an einzelnen Einschlüssen des Typs 3, ist immer wieder eine weitere Phase, Typ 4, zu beobachten. Diese Einschlussphase scheint plättchenförmig zu wachsen, wobei sich zellartige Strukturen ausbilden (Abbildung 6.6). Die Abbildungen 6.6a und 6.6b deuten darauf hin, dass die Gd_2O_3 -Einschlüsse auf die zellartigen Strukturen aufwachsen.



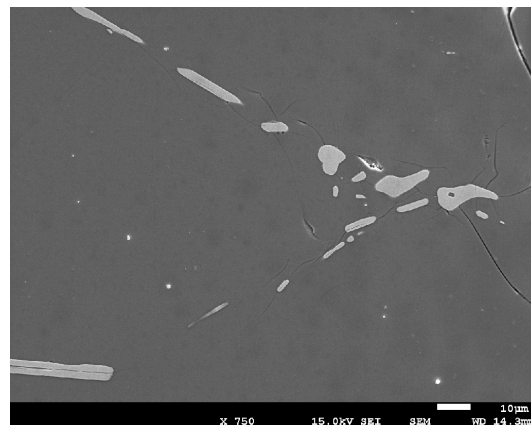
(a) Einschlüsse Typ 3, Übersicht, linker Bildrand ist zum Kern des Kristalls gewandt (Balken 100 μm)



(b) BSE-Bild der Einschlüsse des Typs 3 und umgebendem SGB (Balken 10 μm)

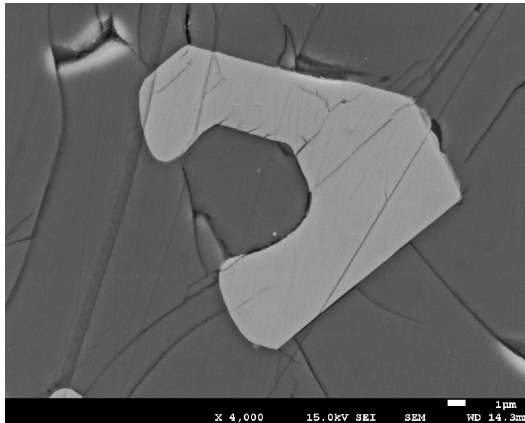


(c) Idiomorpher Gd_2O_3 -Kristall im SGB-Kristall mit SGB-Einschluss, Risse um den Kristall (Balken 1 μm)

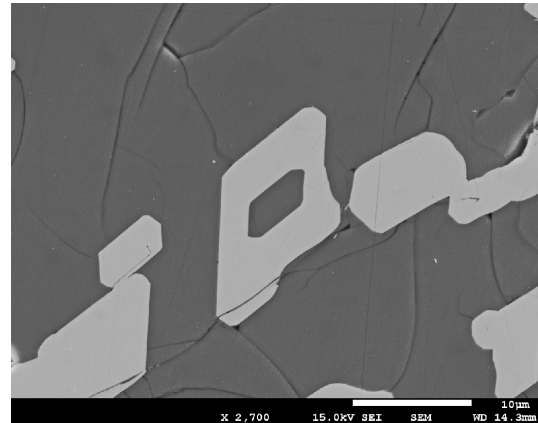


(d) Linienförmige Aneinanderreihung von Gd_2O_3 -Einschlüssen im SGB-Kristall, Habitus isometrisch bis leicht länglich (Balken 10 μm)

Abb. 6.5.: Darstellung Morphologie und Anordnung der Einschlüsse des Typs 3 im Schliff SGB4.5, SE-Bilder außer 6.5b



(e) Idiomorpher Gd_2O_3 -Kristall im SGB-Kristall mit SGB-Einschluss, jedoch offen, Risse im und um den Kristall (Balken 1 μm)



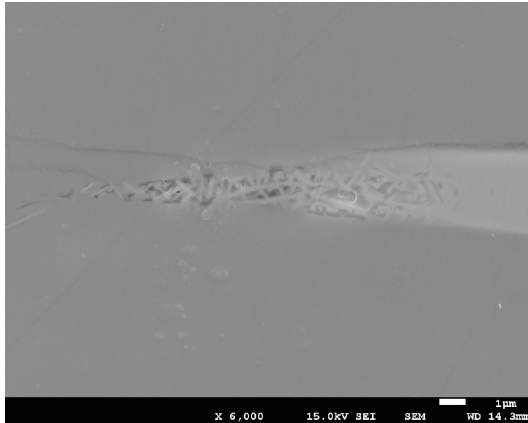
(f) Einschlüsse Typ 3 im SGB-Kristall, idiomorph und isometrisch, teils mit SGB-Einschlüssen, die Negativform ist ebenfalls idiomorph (Balken 10 μm)

Abb. 6.5.: Fortsetzung Abb. 6.5

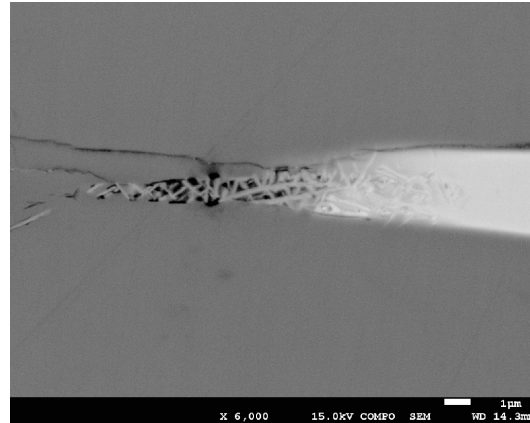
Möglicherweise fungieren diese zellartigen Strukturen als epitaktischer Keim für das Gd_2O_3 . Gut zu sehen ist dies auch anhand von Abbildung 6.6d, die zeigt, dass die plättchenförmigen Einschlüsse in das Gd_2O_3 hineinragen. In Abbildung 6.6b lässt sich ähnliches betrachten. Da die plättchenförmigen Einschlüsse reicher an Gd und Al sind als SGB, ist davon auszugehen, dass sich während des Wachstums Gd_2O_3 anreichert. Messungen der zellartigen Strukturen aus den plättchenförmigen Einschlüssen mit der EDX waren aufgrund ihrer sehr geringen Größe extrem kompliziert. Zwischen den plättchenförmigen Einschlüssen befindet sich kein Feststoff. Ob die Einschlüsse des Typs 4 schon im Sinterkuchen vorhanden waren, also primär, oder sich erst in der Schmelze bildeten, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Die Phase des Typs 4 kann aus genannten Gründen (Bormessung nicht möglich) zwar nicht identifiziert werden, aber sie ist deutlich angereichert mit Gd und enthält wenig Al. Damit erklärt sich der Phasenkontrast, der sich zwischen dem von SGB und dem von $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ bewegt. Dies wiederum führt zu der Annahme, dass es sich um ein primäres Oxid handelt, möglicherweise um SrGd_2O_4 , wobei ein Teil des Gd durch Al ersetzt ist. Dies bedeutet, dass die Einschlüsse tatsächlich primär sein könnten. Neben Al konnte auch Ti gemessen werden. Der Gehalt liegt unter 1 Atom-%. Die Quelle des Ti ist unklar. Die Chemikalien und die verwendeten Tiegel sollten frei von Ti sein.

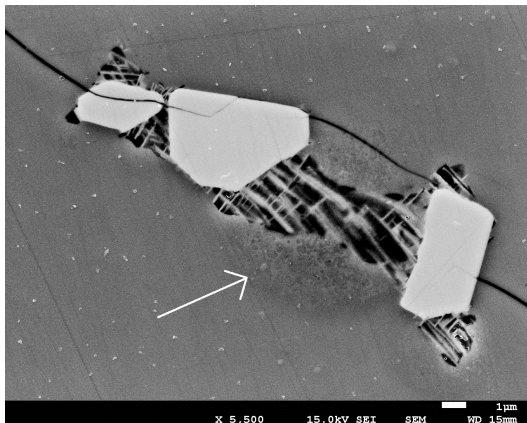
An einer Stelle um eine zellartige Struktur erscheint der SGB-Kristall angelöst. Der Bereich enthält erhöhte Gd- und Al-Konzentrationen (Abbildung 6.6c). Dieses Phänomen scheint jedoch nur sehr vereinzelt aufzutreten.



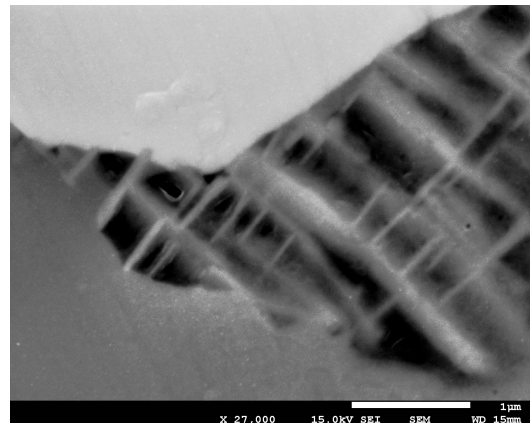
(a) SE-Bild eines länglichen Gd_2O_3 -Einschlusses mit Einschluss Typ 4, am Einschluss Typ 4 wahrscheinlich Beginn des Auskristallisierens (Balken 1 μm)



(b) BSE-Bild der in Abbildung 6.6a gezeigten Einschlüsse Typ 3 und 4 (Balken 1 μm)



(c) SE-Bild einer Einschlussgruppe von Gd_2O_3 -Kristallen neben den skelettartige Einschlüssen, Schliff SGB4_5 (Balken 1 μm)



(d) Nahaufnahme einer zellartigen Struktur, Einschlusstyp 4, die Kristalle wachsen in das Gd_2O_3 , dazwischen Hohlraum (Balken 1 μm)

Abb. 6.6.: Darstellung verwickelter Einschlüsse des Typs 3 und 4 im Schliff SGB4_5

Vier Messungen vom Kernbereich zum Rand des Kristalls legen nahe, dass laut der EDX keine axiale Segregation nachweisbar ist. Die Verhältnisse zwischen Gd und Sr ändern sich im Rahmen des Fehlers zwischen den Messungen nicht. Sie betragen immer

etwa 2:3 für Gd:Sr. Weitere Angaben zur Segregationsanalysen finden sich in Kapitel 6.3.2.

6.3.2. Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Kontrolle von radialer und axialer Segregation zwischen Sr und Gd wurden Mikro-RF-Analysen getätigt. Es wurden jeweils linienförmige Punktscans über den maximalen Querschnitt an den drei scheibenförmigen Proben durchgeführt (siehe Kapitel 4.5.2). Eine absolute Messung der Elemente war aufgrund eines fehlenden Standards für Gd nicht möglich. Um eine Segregation zwischen Sr und Gd zu prüfen, genügen die berechneten Verhältnisse zwischen beiden Elementen. Die Verhältnisse von Gd zu Sr streuen in einem Bereich von 1,03–1,06 (Abbildung 6.7).

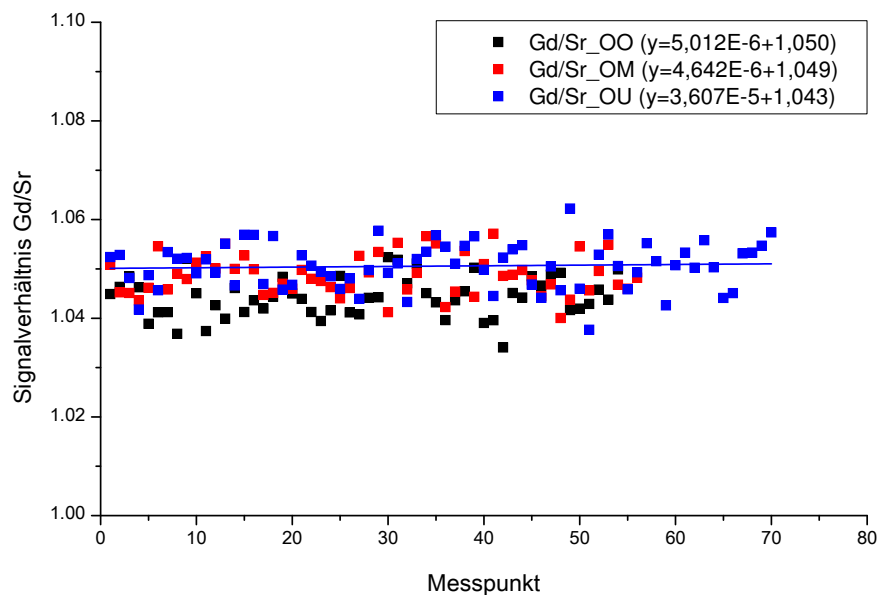


Abb. 6.7.: Gd/Sr-Signalverhältnisse aus RFA-Messungen. Gemessen wurden die Proben SGB13-OO, -OM, -OU, wobei der erste Buchstabe O für Schliffoberseite, der zweite für den oberen, mittleren oder unteren Zylinderbereich steht. Die Schliffoberseite ist immer zur Schulter ausgerichtet. Der lineare Fit ist für Gd/Sr_OU als Kurve dargestellt und für alle drei Messreihen als Gleichung der Legende beigelegt. Abstand der Messpunkte ist ca. 20–30 μm .

Um zu prüfen, ob die Daten radial oder axial eine Segregation zeigen, ist zunächst die Prüfung der Werte auf Normalverteilung innerhalb einer Messreihe vonnöten. Verwendet

Tab. 6.1.: Statistische Größen, Messung radial über die Schliffe OO, OM und OU aus dem oberen, mittleren und unteren Zylinderbereich von SGB13 (\vec{b} -Richtung)

Schliff	OO	OM	OU
beschreibende Statistik			
Anzahl Messwerte	54	56	70
Mittelwert	1,0486	1,0506	1,0483
Standardabweichung	0,0041	0,0041	0,0046
Kolmogorov-Smirnov-Test			
P_{KS}	0,068	0,091	0,059
$K_{n;1-\alpha}$	0,18	0,18	0,18
Welch-Test			
P_W	5,669	2,489	7,983
$t_{n_1+n_2-2;1-\alpha/2}$	1,984	1,984	1,984

wird dazu der Kolmogorov-Smirnov Test (Programm OriginPro 8G [109]), der bestätigt, dass die Daten normalverteilt sind (Tabelle 6.1). Ähnliches lässt sich auch durch einen linearen Fit der Einzelkurven vermuten, bei allen Gleichungen ist die Steigung nahezu Null.

Die Prüfgröße P_{KS} für den Kolmogorov-Smirnov Test wird nach Gleichung 6.1:

$$P_{KS} = W_n(x_i) - F_n(x_i) \quad (6.1)$$

berechnet, wobei $W_n(x_i)$ die reale, $F_n(x_i)$ eine berechnete Verteilungsfunktion sind. Ist die Testgröße $K_{n;1-\alpha}$ ($\alpha=0,05$) größer als die Prüfgröße, sind die Daten normalverteilt. Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, trifft dies auf alle Messreihen zu. Es besteht vorläufig kein Anlass zur Annahme einer radialen Segregation.

Um die Messreihen untereinander zu vergleichen, wurden die Mittelwerte mit dem Welch-Test auf Entnahme aus einer Grundgesamtheit laut Gleichung 6.2:

$$P_W = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2 \cdot (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \right| \quad (6.2)$$

getestet, wobei n die Anzahl an Messwerten, \bar{x} den Mittelwert einer Datenreihe und s^2 die Standardabweichung darstellen. Der eigentliche Mittelwert der Grundgesamtheit ist in diesem Fall eine Schätzgröße. Die Prüfgröße $t_{n_1+n_2-2;1-\alpha/2}$ muss für die Annahme gleicher Mittelwerte kleiner als die Testgröße P_W sein. Auch dies ist der Fall. Die Daten sollten alle derselben Grundgesamtheit entnommen sein. Es gibt demnach keinen Hinweis auf eine feststellbare axiale Segregation und damit keine signifikanten Veränderungen in den Elementgehalten. Soweit die Methode es zulässt, sind die Elementgehalte im Kristall konstant. Die sehr geringen Abweichungen von der Stöchiometrie ist damit über den Kristall wahrscheinlich ebenso konstant.

6.4. Thermische Untersuchungen

6.4.1. Bestimmung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens

Zur Bestimmung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens wurde ein Kristallstück vom Züchtungsversuch SGB10 aufgemahlen und mit der STA analysiert. Um mögliche Zersetzungsreaktionen festzustellen oder die ermittelten Daten der ersten Kurve zu bestätigen, wurde die Messung zweimal durchgeführt (Abbildung 6.8), (siehe Kapitel 4.6.1).

SGB schmilzt laut beiden Messungen kongruent. Dies zeigt, dass keine Zersetzungsreaktionen stattfinden. Die Flächen unter den Peaks ergeben als Anhaltspunkt eine Schmelzenthalpie von etwa 70–73 kJmol⁻¹. Die Enthalpiewerte für die Kristallisation sind sehr verschieden, liegen aber in einem ähnlichen Bereich wie die Schmelzenthalpie. Es ist demnach davon auszugehen, dass eine stöchiometrische Zusammensetzung der Komponenten entsprechend SGB kongruent schmilzt und sich die Substanz zur Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren eignet.

Die Schmelztemperatur von $1.461 \pm 5^\circ\text{C}$ weicht leicht von den in der Literatur genannten 1.450°C ab [170, 173]. Die hier angegebenen Temperaturen sind Onset-Temperaturen. Die Reaktionsmaxima liegen bei $1.466 \pm 5^\circ\text{C}$. Eine Erklärung für die Abweichung kann die Gerätespezifik oder eine ungenaue Kalibrierung sein.

Die Kristallisationstemperatur liegt mit $1.388 \pm 5^\circ\text{C}$ ca. 80 K unterhalb der Schmelztemperatur. Die Reaktion ist sehr eng begrenzt, so dass kein Onset- oder besser Wendepunkt bestimmt werden konnte. Entsprechend der ermittelten Temperaturen kann die

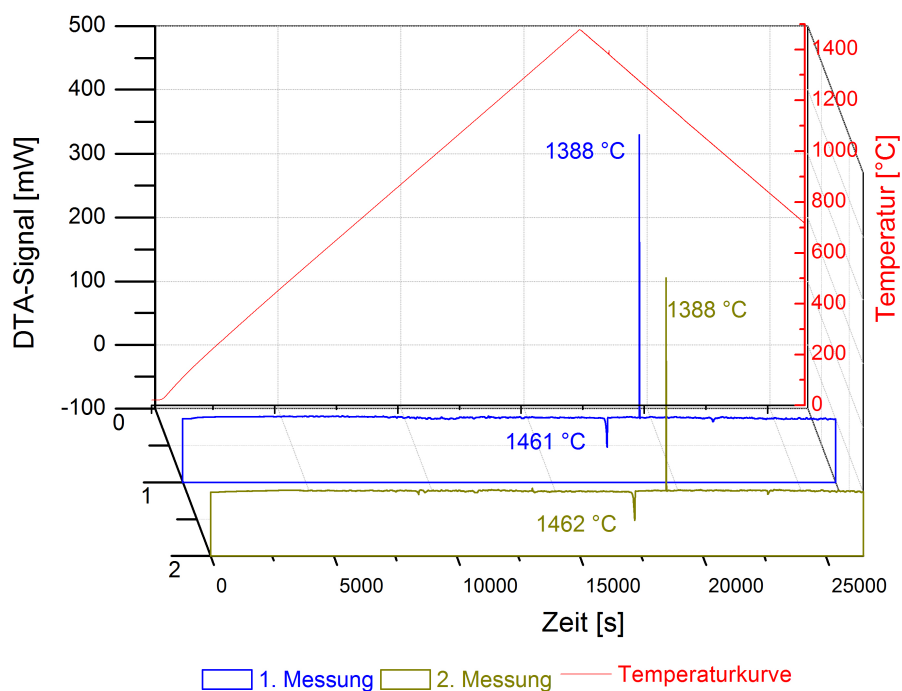


Abb. 6.8.: DTA-Plot der Probe SGB10. Die Messung wurde zweimalig mit derselben Probe durchgeführt. Nach unten zeigende Peaks in der DTA-Kurve bedeuten ein endothermes Signal, Temperaturgenauigkeit im Bestimmungsbereich auf etwa 5 K

Schmelze stark unterkühlt werden, bevor sie beginnt zu kristallisieren. Dieser Fakt sollte vor allem beim Ansatz des Kristalls und ebenso bei verzögert einsetzenden Änderungen während der Kristallzüchtung beachtet werden.

6.4.2. Dilatometrie

Zur Ausdehnungsmessung wurden drei Stücke aus dem Kristall SGB12, zwei aus dem Kristall SGB14 und eines aus SGB15 gewonnen (Tabelle 4.2 Seite 37). Es wird von orthorhombischer Metrik (Raumgruppe (RG) $Pnam$, Zuordnung der α_{ii} -Werte) ausgegangen. In Abbildung 6.9 sind die Ausdehnungskurven bis 1.100 °C dargestellt. Bei Betrachtung der Kurven fällt im Bereich um 900 °C auf, dass sich das Verhalten der Probe ändert. Weiterhin ist die Ausdehnung des Materials über große Teile des gemessenen Temperaturbereiches nicht linear. Die aus der Gesamtausdehnung ermittelten mittleren Ausdehnungskoeffizienten sind zusammen mit weiteren Extremalwerten in Tabelle 6.2

aufgelistet. Wie Abbildung 6.9 und die Daten aus Tabelle 6.2 verdeutlichen, ist die Ausdehnung in die Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ bei Aufheizung sehr ähnlich, der gemittelte Wert für $\langle 010 \rangle$ ist etwa halb so groß.

Die 1. Ableitung der Messkurven nach der Zeit (Abbildung 6.10) verdeutlicht das oben genannte Verhalten. Es deutet für die \vec{b} - und \vec{c} -Richtung über den gesamten Temperaturbereich, für die \vec{a} -Richtung ab ca. 450–500 °C, ein nicht lineares Verhalten an. Dieses Verhalten ist reproduzierbar.

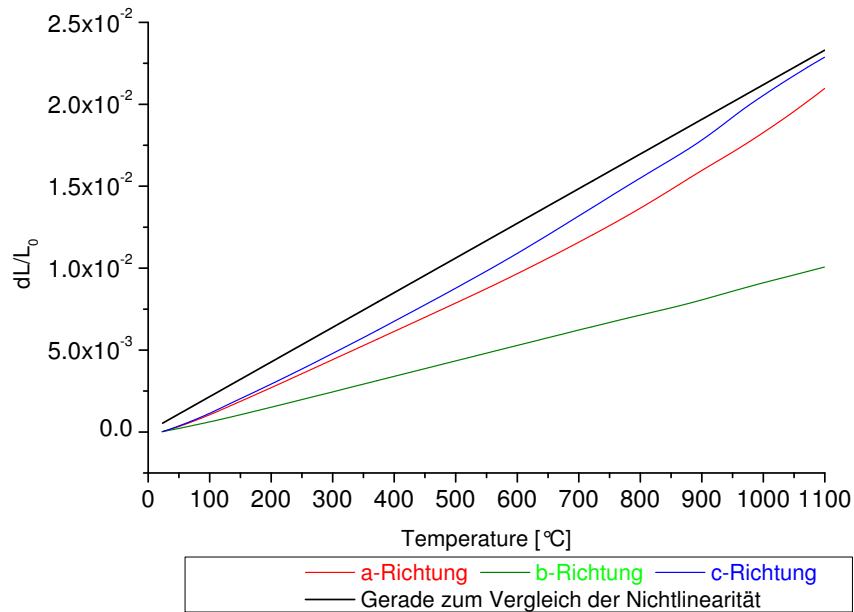


Abb. 6.9.: Dilatationskurven bestimmt an entsprechenden Schnitten von SGB12, SGB14, SGB15, Heizgeschwindigkeit 5 Kmin⁻¹

Ein möglicher erster Effekt deutet sich zwischen 450–700 °C an. Dieser Effekt ist ebenfalls reproduzierbar, in seiner Ausprägung jedoch sehr schwach und nur in der 1. Ableitung der Ausdehnungskurve ersichtlich, besonders in Abbildung 6.10b. Es schließt sich in allen Kurven ein deutlich erkennbarer zweiter Effekt zwischen 800–1.000 °C an (z. B. Abbildung 6.10c, 2. Ableitung). Oberhalb des zweiten Effekts verringert sich die Steigung der Ausdehnungskurve (1. Ableitung) für die \vec{b} - und \vec{c} -Richtung, für die \vec{a} -Richtung hingegen steigt sie.

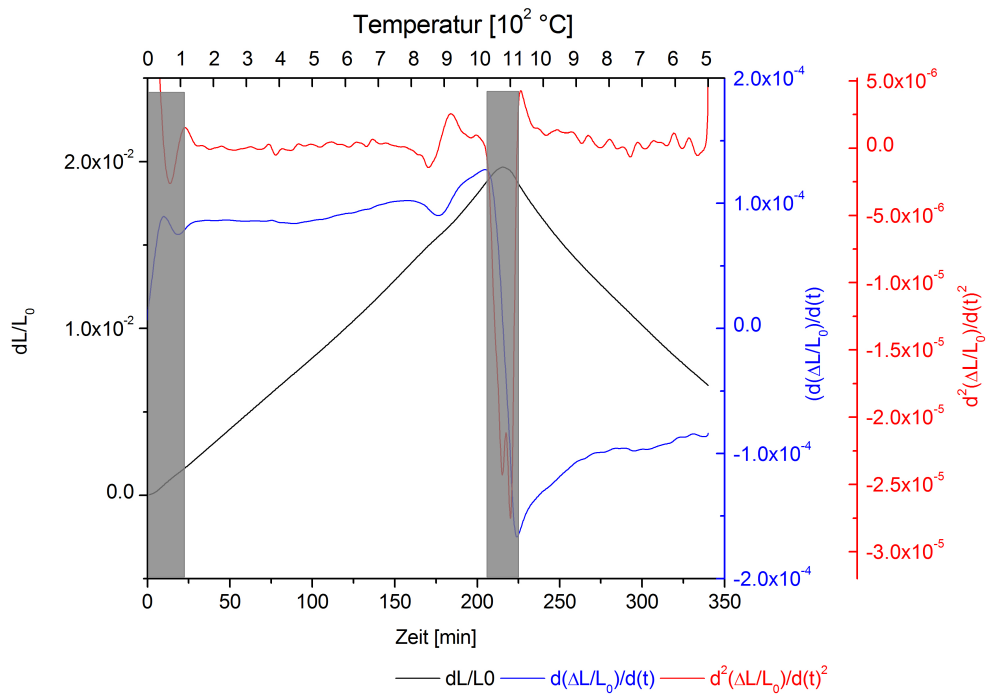
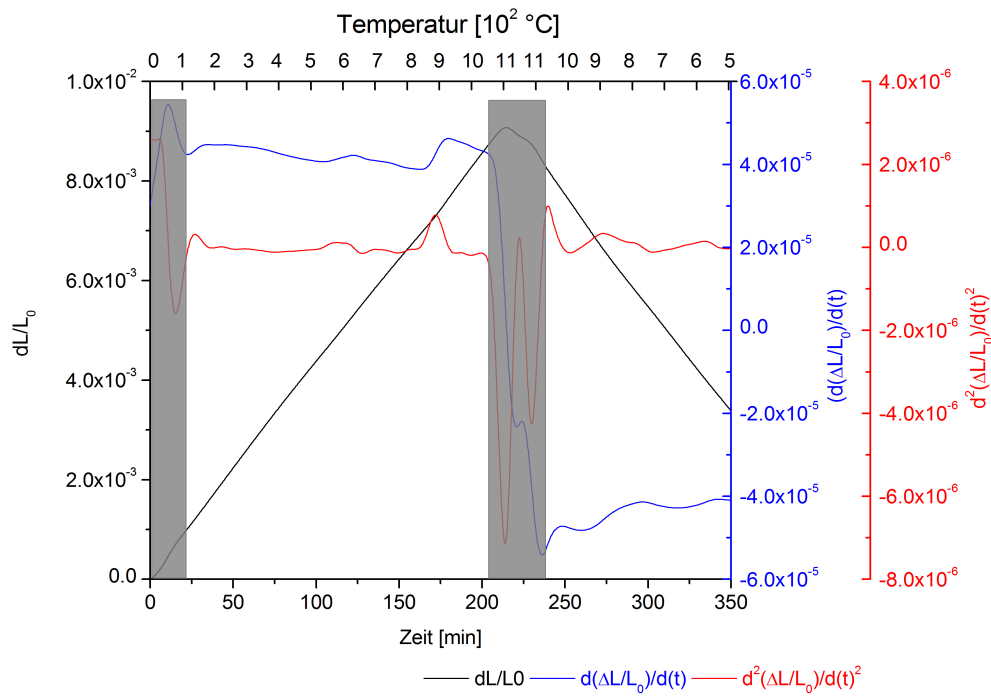
(a) \vec{a} -Richtung(b) \vec{b} -Richtung

Abb. 6.10.: Ausdehnungs-Kurven von SGB und deren 1. und 2. Ableitungen. Die Kurve ist unterteilt in einen Aufheiz- und Abkühlbereich. Die grau markierten Bereiche entfallen aus der Betrachtung, da dort der Wärmeübergang zu gering ist oder eine Haltestufe folgt. Die Achsenangaben sind für die Raumgruppe $Pnam$ gültig, die Heizgeschwindigkeit für alle Kurven beträgt 5 Kmin^{-1} .

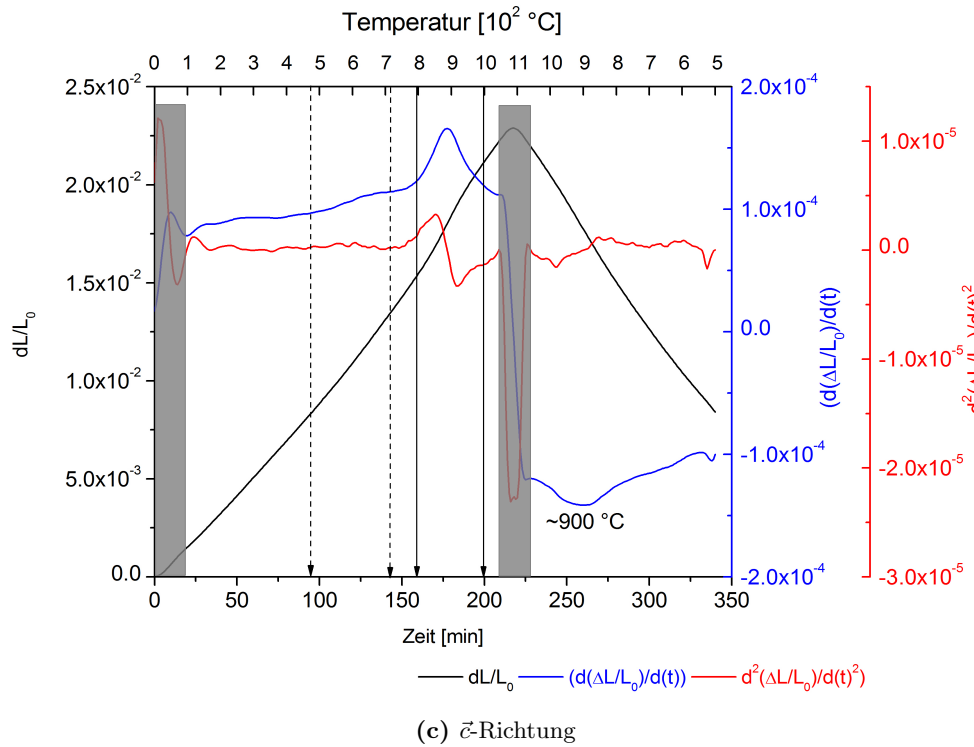


Abb. 6.10.: Fortsetzung

Der zweite Effekt ist in der Ausdehnungskurve stetig. Um das Verhalten des Effekts genauer zu beschreiben, sind in Tabelle 6.2 Extremalwerte der 1. und 2. Ableitung aufgeführt. Die Extremalwerte der 2. Ableitung (Wendepunkte) wurden aufgeführt, da sie bei einem Phasenübergang relativ stabil bei einer entsprechenden Temperatur verbleiben sollten und als Näherung für den Onset-Punkt verstanden werden können. Damit ist die Vergleichbarkeit der Kurven untereinander leichter.

Der Übergang setzt jedoch knapp oberhalb von 800 °C ein, woraus sich die oben angegebene Breite von 200 K ergibt (Einsetzen der Änderung an der 2. Ableitung, Abbildung 6.10). Ein langsames oder schnelleres Aufheizen der Probe (2 K und 10 K) erzeugt keine signifikante Änderung der Breite des Effekts. Die Reproduzierbarkeit der Extremalwerte der 2. Ableitung gilt nicht uneingeschränkt. Selbiges gilt für die Lage des Extremalwertes in der 1. Ableitung, der die größte Änderung der Ausdehnung markiert. Dies wird im Folgenden erläutert.

Bei der Abkühlung ist kaum eine Hysterese der Übergangstemperatur feststellbar. Der Vergleich der Extrema der 1. Ableitung zwischen Aufheizung und Abkühlung zeigt eine Differenz von ca. 20 K. Da die Kurven breiter und abgeflachter erscheinen, lassen sich

Tab. 6.2.: Technische sowie physikalische Ausdehnungskoeffizienten α_{ii} sowie Extremalwerte der 1. und 2. Ableitung der Ausdehnung an SGB. Die Extremalwerte der 2. Ableitung von $\Delta L/L_0$ werden als Wendepunkt (1.WP/2.WP) bezeichnet. Die Extremalwerte der 1. Ableitung von $\Delta L/L_0$ stellen lokale Ausdehnungsminima (AMin) oder -maxima (AMax) dar. Alle in der Tabelle eingetragenen Werte für Temperatur, Ausdehnung und Extrema stellen Mittelwerte dar, die an mindestens fünf Wiederholungsmessungen (ungetempert) bestimmt worden. Die Heizgeschwindigkeit liegt bei 5 Kmin^{-1} . Die Werte gelten unter der Annahme orthorhombischer Metrik.

Temperatur/Temperaturbereich [°C]	α_{11}	α_{22} [10^{-6} K^{-1}]	α_{33}
Aufheizkurve			
150 - 830	18,1(2)	8,9(3)	20,3(4)
889(18) (1.WP)	21,6(9)	—	—
958(12) (2.WP)	22,8(8)	—	—
912(15) (AMin)	21,2(11)	—	—
887(10) (1.WP)	—	9,3(5)	—
925(7) (AMax)	—	10,1(5)	—
887(9) (1.WP)	—	—	26,8(12)
955(16) (2.WP)	—	—	28,0(9)
929(15) (AMax)	—	—	29,7(9)
Abkühlkurve			
830-500	18,9(2)	8,68(40)	22,8(2)
956(16) (AMax)	—	9,9(3)	—
834(10) (1.KP)	—	—	26,7(3)
988(10) (2.KP)	—	—	26,1(4)
902(7) (AMax)	—	—	28,4(3)

Extremalwerte an der 2. Ableitung nur noch bedingt bestimmen, so dass dies nur für die \vec{c} -Richtung sicher gelingt. Zwischen unterschiedlichen Richtungen weichen die Extrema der 1. Ableitung bei Abkühlung augenscheinlich deutlich voneinander ab, was bei der Aufheizung nicht beobachtet werden kann. Der Grund ist unbekannt, möglicherweise liegt dies an der Breite des Effekts, an dem prozentual zunehmenden Signalrauschen bzw. des Wärmetransportes zu der Probe hin oder von der Probe weg und in der Probe selbst.

Auffällig an den angegebenen Temperaturen ist das breite Intervall, das durch die angegebene $1\text{-}\sigma$ -Grenze gekennzeichnet wird. Bei Betrachtung der Einzelkurven ist zu bemerken, dass sich nach mehreren Messungen oder aber nach der Messung eines getemperten Kristallstücks die Temperatur des zweiten Effekts um ca. 10–30 K zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt¹¹. Ist dies einmal geschehen, verbleibt der Extremalwert der 1. Ableitung in Höhe des zweiten Effekts bei niedrigeren Temperaturen, am prinzipiellen Verlauf der Kurve ändert sich jedoch nichts.

Eine zusätzliche Temperung der Kristallstücke wirkt sich verstärkend auf den zweiten Effekt aus. Sie wurden bei 785 °C für 30 h bzw. 45 h wärmebehandelt. Der Extremalwert der 1. Ableitung der Ausdehnungskurve des 2. genannten Effekts ist gegenüber sonstigen Messungen erhöht. Entsprechend ist die Ausdehnung gegenüber jedweder anderen Messung deutlich größer (\vec{c}) oder kleiner (\vec{a}). Die Ausdehnung ändert sich nur in \vec{a} - und \vec{c} -Richtung sehr deutlich (beispielhaft verdeutlicht in Abbildung 6.11), in \vec{b} -Richtung nicht. Liegt das normale Verhalten am Maximalpunkt der 1. Ableitung für die \vec{c} -Richtung bei $29,74 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, so kann es bei 45 h Temperung auf beobachtete $37,51 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ steigen. Die Zunahme der Ausdehnung gegenüber dem technischen α_{Tc} im Bereich des Phasenübergangs (physikalisches α), gemittelt über alle getemperten Messungen, beträgt $6,12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ oder 30,11 %. In \vec{a} -Richtung ist der Ausdehnungskoeffizient um $1,89 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ oder 9,47 % unterhalb der sonst festgestellten Längenänderung im Bereich

¹¹Beispielhaft kann die \vec{c} -Richtung zur Erklärung genutzt werden. Die Werte der 1. Ableitung vor der Temperaturverschiebung liegen für acht Messungen bei 939(9) °C, für die nachfolgenden Messungen liegen sie bei 909(4) °C. Der Temperaturwert nach einer Messung direkt nach einer Temperung liegt bei durchschnittlich 908(3) °C. Die Gesamtheit der vorhergehenden Messungen wirken anscheinend wie ein Tempervorgang. Für die \vec{a} -Richtung gilt dasselbe. SGB14 wurde nach der Züchtung getempert und erst dann das zu messende Kristallstück präpariert. Alle Messungen der Probe SGB14.1 zeigen deutlich niedrigere Einsatztemperaturen als die der Probe SGB12.8 vor einer Temperung.

des zweiten Effekts (ausgehend vom Kurvenmaximum vor dem Phasenübergang). Die Abkühlkurven einer nicht getemperten und einer getemperten Probe sind dem Verlauf nach identisch.

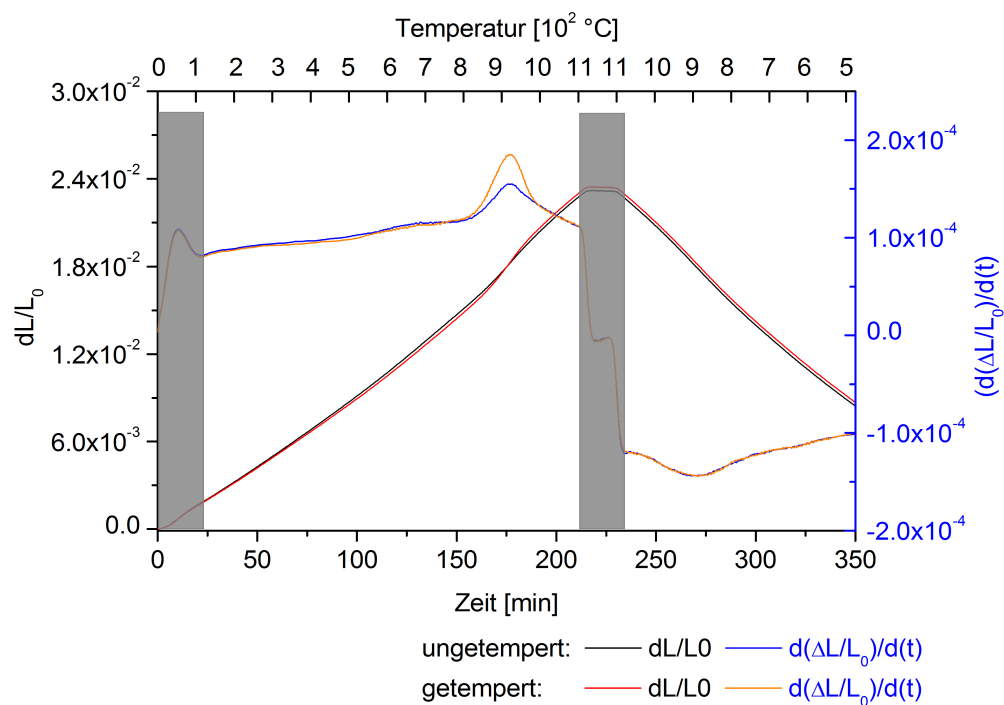


Abb. 6.11.: Dilatationskurve der in \bar{c} -Richtung vermessenen Probe SGB15_1, sowohl ungetempert als auch getempert bei 785 °C für 45 h

Der Einfluss der Temperdauer ist nicht linear, jedoch wirken sich 45 h Temperdauer stärker als 30 h aus.

6.5. Einkristalldiffraktometrie

Die Strukturlösung wurde auf zweierlei Weise angestrebt. Zunächst wurden die Daten mit einem Zweikreis-Diffraktometer (IPDS II) beziehungsweise einem Vierkreis-Diffraktometer mit Kappa-Geometrie (X8 Kappa) vermessen. Beide Geräte arbeiten mit Strahlung erzeugt mit einem Molybdäntarget.

Die Proben wurden ebenfalls mit Synchrotron-Strahlung und einem Vierkreis-Diffraktometer (Firma Huber) vermessen (Kapitel 4.7.2).

6.5.1. Strukturbestimmung und Verfeinerung bei Raumtemperatur

Die Messungen zeigen, dass nur drei mögliche Metriken zur Charakterisierung der Daten möglich sind, wobei die Elementarzelle keinerlei Hinweise auf Zentrierungen aufweist. Aufgrund von Auslöschung und bestimmten Winkeln beschränkt sich die mögliche Wahl auf monokline oder orthorhombische Metrik. Da die Winkel nahe 90° liegen, ist die orthorhombische Metrik wahrscheinlich. Die Metrik stimmt mit über 90 % der Messdaten überein und ist damit akzeptabel. Eine monokline Lösung wäre dennoch möglich (siehe mögliche Zwillingsbildung in folgender Beschreibung und Abbildung 6.12). Zunächst soll sich die Beschreibung auf eine orthorhombische Lösung beschränken. Aufgrund der Auslöschung sind zwei Raumgruppen möglich, $Pnam$ und deren azentrisches Pendant $Pna2_1$. Bisherige Untersuchungen an Verbindungen der Gruppe $EA_3SEE_2[BO_3]_4$ lassen vermuten, dass eine orthorhombische Metrik korrekt ist (Kapitel 2.2.2).

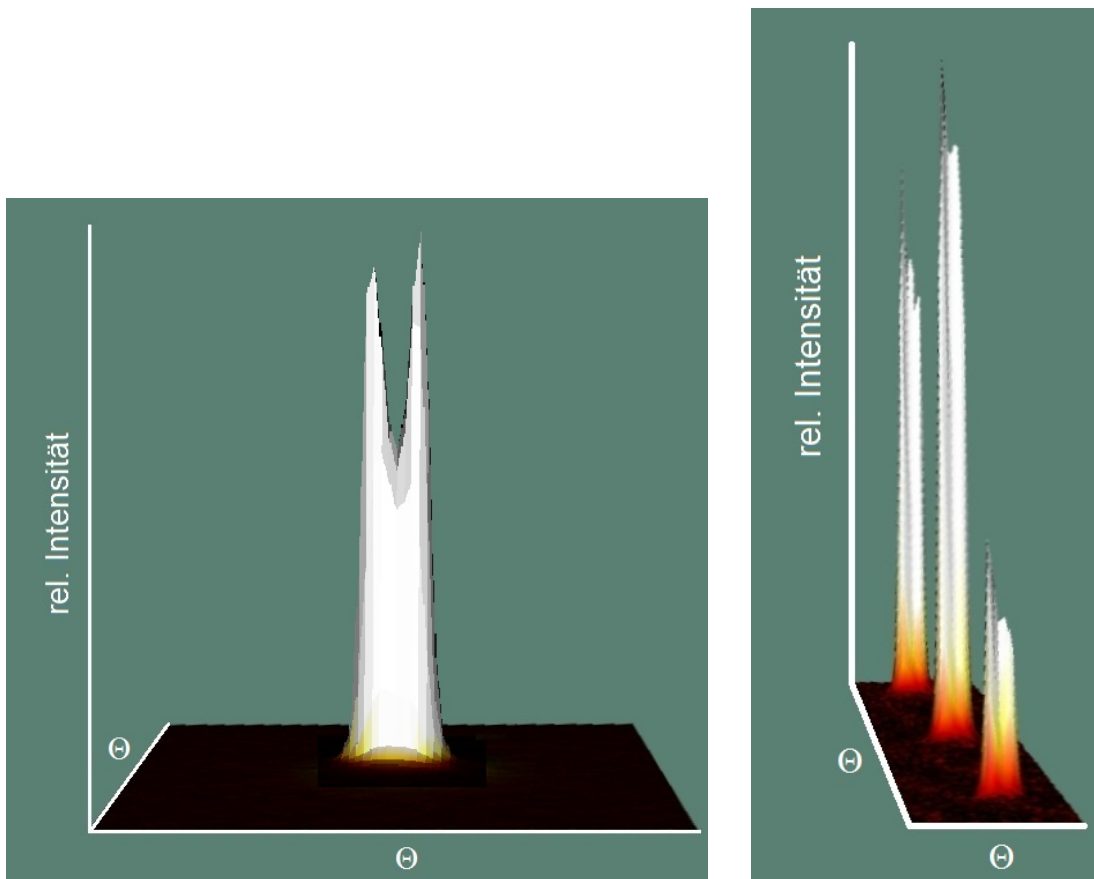
Die gemessenen Intensitäten symmetrieäquivalenter inverser Reflexe (Friedelpaare), weisen, wie der vom Programm XArea [49] ermittelte Wilson Plot zeigt, auf Zentrosymmetrie hin. Laut der Messungen unter Molybdän- und Synchrotronstrahlung kann davon ausgegangen werden, dass die Friedelpaare intensitätsgleich sind. Aufgrund der Auslöschung wurde die Raumgruppe $Pnam$ bestimmt.

Die aus den Reflexen ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sowie weitere ermittelte Werte listet Tabelle 6.3 auf.

Tab. 6.3.: Gitterkonstanten der primitiven Elementarzelle des SGB für Raumgruppen $Pnam$ und $Pna2_1$

Gitterparameter			
Gitterparameter	$a_0=0,7408$ nm	$b_0=0,8757$ nm	$c_0=1,6057$ nm
Formeleinheiten/ Elementarzelle	4		
Volumen	$1,432 \text{ nm}^3$		
Extinktionskoeffizient	0,0067		
Wellenlänge	71,073 pm		
Röntgendichte	$5,175 \text{ gcm}^{-3}$		

An Abbildung 6.12 wird deutlich, dass Reflexe (Proben unter Synchrotron-Strahlung bei Raumtemperatur gemessen), eine Aufspaltung zeigen. Das Ergebnis wurde durch Messungen an unterschiedlichen Kristalliten bestätigt und trifft auf alle Kristalle zu. Die Aufspaltung ist bei einer Großzahl der Reflexen deutlich feststellbar und innerhalb eines Frames besitzen die Reflexe dieselbe Ausrichtung (Abbildung 6.12b).



(a) Einzelpeak ($hkl=\bar{3}24$) nahe des Beamcenters, deutliche Aufspaltung des Peaks sichtbar

(b) Peak-Aufspaltung innerhalb eines Frames, die Aufspaltung aller Peaks zeigt in etwa in hk -Richtung

Abb. 6.12.: Reflexaufspaltung bei SGB, beobachtet unter Synchrotronstrahlung, Hinweis auf Zwillinge und einen von 90° abweichenden Winkel

Die Winkelabweichung zwischen den aufgespaltenen Reflexen beträgt $0,1\text{--}0,15^\circ$. Zu größeren 2θ -Winkeln nimmt sie nicht zu oder ab. Die Intensitäten innerhalb eines aufgespaltenen Reflexes sind zumeist von sehr ähnlicher Intensität. Die Aufspaltung könnte

auf eine Verzwillingung der gemessenen Kristalle hinweisen, ebenso wie auf monokline Metrik. Bei der Integration der Daten gehen die Winkelinformationen über die Reflexaufspaltung verloren, da die Reflexe über mehrere aufgenommene Frames gemittelt werden. Da die Friedelpaare keine Differenzen zeigen, ist damit eine Bestimmung eines möglichen Zwillingsgesetzes nicht möglich. Trotz der Information der Reflexaufspaltung und damit auch des Hinweises auf monokline Metrik wurde die Raumgruppe $Pnam$ zur Verfeinerung gewählt, da sie zur Beschreibung der Struktur genügt und nur geringe Abweichungen zu einer monoklinen oder orthorhombisch azentrischen Raumgruppe bestehen.

Bei allen Messungen lassen sich Überstruktureffekte, wie sie auch Khodaverdi [75] beschreibt, detektieren (Abbildung 6.13). Sie lassen sich auf Reflexe höherer Ordnung zurückführen, die durch die hohen Elektronendichten der Schweratome (Sr/Gd) und entsprechend intensive Strahlung (siehe Kapitel 4.7.2) verursacht werden. Neben Überstruktureffekten sind bei den verschiedenen Messungen (Molybdänstrahlung im Labor mit $\lambda=71,073$ pm und Synchrotron-Strahlung mit $\lambda=50$ pm) Reflexe detektierbar, die eigentlich systematisch ausgelöscht sein sollten.

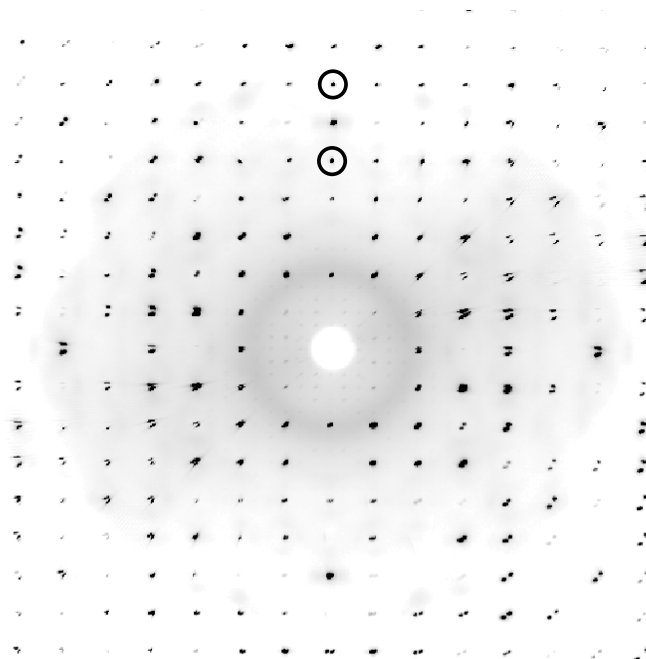


Abb. 6.13.: $hk0$ -Ebene einer Synchrotron-Messung an SGB sowie markierte, theoretisch ausgelöschte Reflexe 030 und 050, 2_1 -Auslöschung

Teilweise lassen sich diese Überstrukturreflexe mit einem $\lambda/2$ -Effekt für Laborbedingungen bzw. einen $\lambda/3$ -Effekt für Synchrotronstrahlung erklären. Jedoch sind diese Reflexe vor allem auf kleine 2θ -Winkel beschränkt. Für größere Indizes lassen sich Reflexe in normaler Stärke finden, die ausgelöscht sein sollten. Sie treten bei verschiedenen Messungen nicht zwangsläufig auf (Abbildung 6.13).

Die Verfeinerung der Strukturdaten sowohl mit SHELX [137] als auch mit OLEX2 [38] brachte weitestgehend gleiche Resultate. Die Positionen von Sr und Gd sind mischbesetzt, worauf eine mittlere Elektronendichte verweist. Die Ordnungszahlen von Sr und Gd unterscheiden sich zu geringfügig, um die Mischbesetzung exakt zu verfeinern. Die Mischbesetzung der einzelnen Positionen ist in der Lösung voneinander abhängig (Tabelle 6.4). Anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich in Tabelle A.14 im Anhang.

Während der Verfeinerung konnte eine Fehlordnung von Sauerstoff festgestellt werden. Es handelt sich um eine Positionsfehlordnung um eine der speziellen kristallographischen Lagen des Bors. Diese Fehlordnung lässt sich anhand der asymmetrischen Einheit verdeutlichen (Abbildung 6.14).

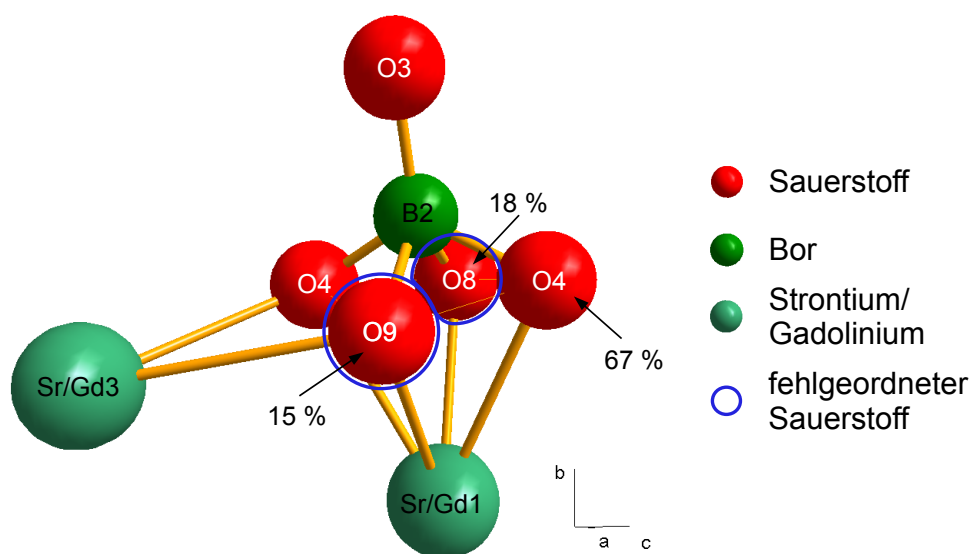


Abb. 6.14.: Ausschnitt der Struktur von SGB mit Positionsfehlordnung, Lösung in Raumgruppe $Pnam$, in Form eines Kugelmodells. Die fehlgeordneten Positionen O8/O9 (spezielle Lagen) sind markiert. Sie ersetzen O4 (allgemeine Lage).

Die zwei Sauerstoffpositionen O8 und O9 (auf speziellen Lagen um B2) bilden mit O3 eine zweite $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppe zur ursprünglich ermittelten $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppe aus B2, O3 und

O4. Es handelt sich entsprechend um eine Positionsfehlordnung der Sauerstoffposition O4. Die Elektronendichte liegt bei $2,9 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ bzw. $2,6 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$. Eine Verfeinerung weist dem Sauerstoff auf der allgemeinen Position (O4) 67 % , den beiden fehlgeordneten auf speziellen Positionen befindlichen Sauerstoffionen O8 und O9, die restliche Besetzung zu leicht unterschiedlichen Teilen zu (Tabelle 6.4). Diese Fehlordnung, die man auch als zwei Konformationen ein und derselben Boratgruppe auffassen kann, ist durch mehrere Messungen unterschiedlicher Kristalle bestätigt.

Eine Strukturbestimmung an getemperten Kristallen zeigt weitestgehend das gleiche Ergebnis wie bei ungetemperten Proben. Es ergeben sich geringfügige Unterschiede in der Mischbesetzung der Positionen Sr/Gd2 und Sr/Gd3 auf jeweils ca. 65 % Sr und 35 % Gd. Außerdem verschlechtert sich der R-Wert für die Anpassung der Daten an eine orthorhombische Metrik auf etwa 76 %, der R-Wert nach Verfeinerung der Daten auf etwa 7 % und der wR-Wert auf knapp 22 %. Das Schwingungsellipsoid um die Position B3 lässt sich nicht mehr verfeinern und die Größen der Schwingungsellipsoide steigen geringfügig an. Die Raumgruppe $Pnam$ eignet sich jedoch nach wie vor zur Beschreibung. In einer monoklinen oder orthorhombisch azentrischen Zelle gelang im Ergebnis keine korrekte Verfeinerung der Schwingungsellipsoide, da mehrere Temperaturfaktoren (vor allem von B und O) nicht zu verfeinern waren. Die Raumgruppen $Pna2_1$ und $P2_1/c$ sind zur Beschreibung nicht besser geeignet.

Eine vereinfachte Beschreibung der Struktur von SGB ist der in Kapitel 2.2.1 sehr ähnlich. Die Struktur besteht aus hochkoordinierten Sr/Gd-Polyedern und isolierten $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Komplexionen. Die Entscheidung über die Koordination lässt sich im Falle der Sr/Gd1 und Sr/Gd3 Position über die eindeutige Definition der ersten Koordinationssphäre treffen (siehe Tabelle 6.5). Für Sr/Gd2 bleibt es eine Frage der Definition, da die 1. Koordinationssphäre nicht einfach abgegrenzt werden kann (Abbildung 6.15). Weitere wichtige Bindungen können im Anhang in Tabelle A.15 eingesehen werden.

Das Polyedermodell ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Das Monoborat besteht aus drei verschiedenen BO_3 -Gruppen und den schon beschriebenen Polyedern. Die Sr/Gd1-Positionen liegen isoliert voneinander in der Struktur vor, während Sr/Gd2 miteinander in \vec{c} -Richtung jeweils paarweise kantenverknüpft, in \vec{a} -Richtung flächenverknüpft sind.

Somit ziehen sich Doppelketten in \vec{a} -Richtung. Die Sr/Gd3 Positionen sind mit art-eigenen Polyedern in \vec{a} -Richtung zu Einfachketten kantenverknüpft. In \vec{b} -Richtung sind

Tab. 6.4.: Atompositionen und isotrope Auslenkungsfaktoren von SGB. Die fett markierten Sauerstoffpositionen O8 und O9 entsprechen den Fehlordnungspositionen, die anstatt von O4 auftreten.

Name	Wyckoff	x	y	z	SOF	B (Temp.)
Sr/Gd1	4c	1,1802	0,0322	0,75	0,4/0,6	0,79
Sr/Gd2	8d	0,8061	−0,1573	0,6264	0,7/0,3	1,51
Sr/Gd3	8d	0,9808	0,3221	0,5845	0,6/0,4	1,59
O1	8d	1,4502	−0,0728	0,8244	1,0	1,68
O2	4c	1,6184	−0,2592	0,75	1,0	2,15
O3	4c	0,8513	0,0045	0,75	1,0	2,13
O4	8d	0,7495	0,2180	0,8230	0,67	2,21
O8	4c	0,6110	0,2104	0,75	0,36	3,50
O9	4c	0,8989	0,2679	0,75	0,30	3,53
O5	8d	0,6986	0,0094	0,5134	1,0	3,91
O6	8d	0,9006	0,1871	0,4535	1,0	5,16
O7	8d	0,8842	−0,0526	0,4002	1,0	6,05
B1	4c	1,5096	−0,1338	0,75	1,0	1,24
B2	4c	0,7804	0,1473	0,75	1,0	1,11
B3	8d	0,8271	0,0442	0,4573	1,0	1,35

R=3,84 % für $1.218 F_0 > 4\sigma(F_0)$ oder R=4,55 % für alle 1.449 unabhängigen Strukturfaktoren, $R_w=10,55\%$, $S=1,013$

Tab. 6.5.: Abstände zwischen Sr/Gd und O, erste Koordinationssphäre, wobei Gd/Sr-Positionen als Basis und O-Positionen als Liganden zu verstehen sind, mittlerer Abstand ohne fehlgeordnete O-Positionen errechnet, RG $Pnam$

Atom1	Atom2	Koordination	Abstand [nm]	mittlere Abstand [nm]
Sr1/Gd1	O	8-fach	0,23–0,26	0,2487
Sr2/Gd2	O	9/10-fach	0,23–0,32/0,35	0,2682/0,2755
Gd3/Sr3	O	8-fach	0,24–0,30	0,2587

die Ketten aller drei Polyeder ebenso kantenverknüpft, so dass sich eine lockere, flächige Netzwerkstruktur in der $\vec{a}-\vec{b}$ -Ebene ergibt. Die isolierten BO_3 -Gruppen verknüpfen die Sr/Gd-Polyeder sowohl über Kanten als auch Ecken.

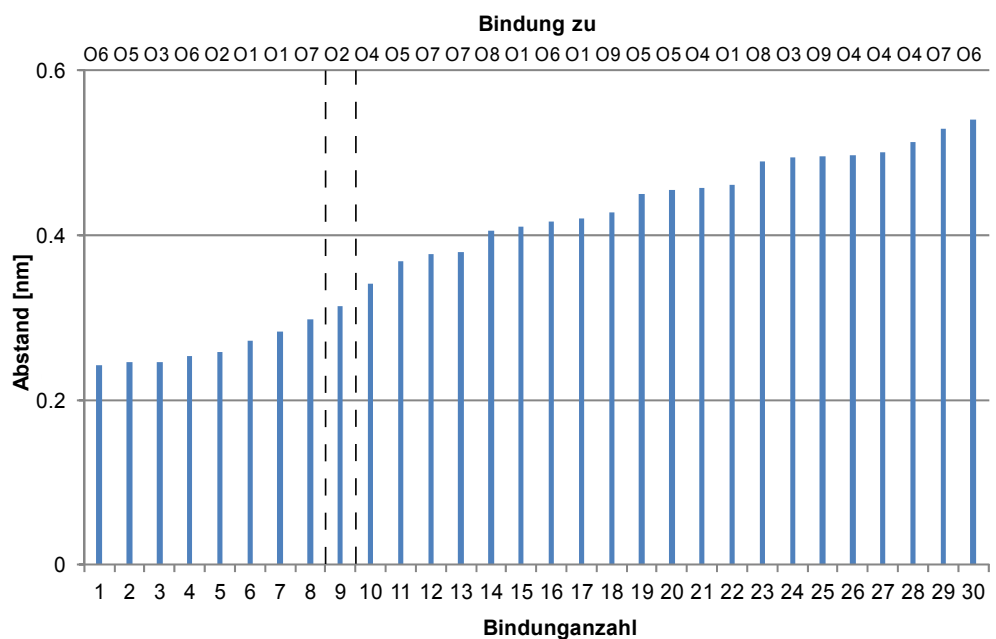


Abb. 6.15.: Abstandsdiagramm zwischen der Position Sr/Gd₂ Basis und O als Ligand für SGB, markiert sind KZ 9 und KZ 10

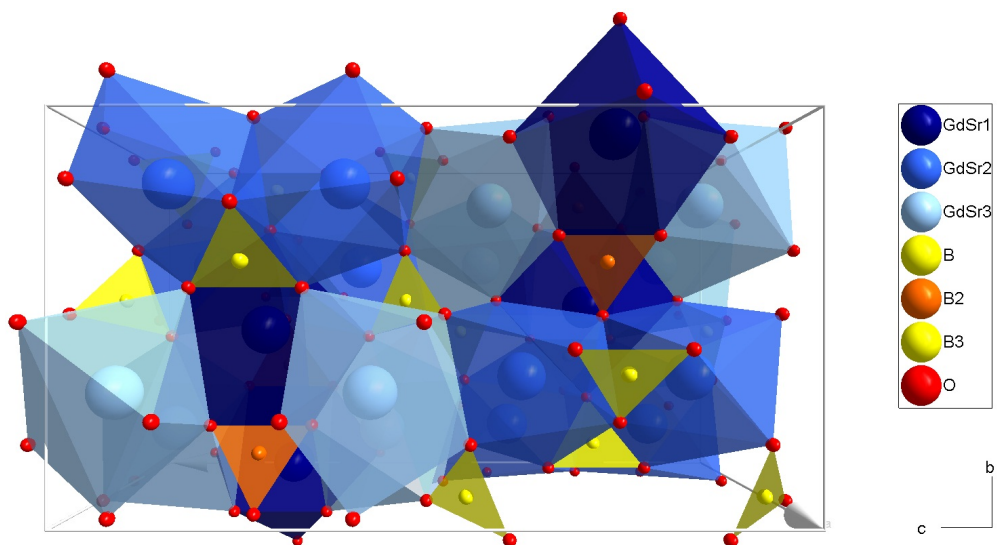


Abb. 6.16.: Polyederdarstellung der Struktur des SGB für die Raumgruppe $Pnam$

Ein wichtiges, sich immer wiederholendes, Motiv ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Es beschreibt die fünf Polyeder der einzelnen Sr/Gd-Positionen (teils durch Spiegelsymmetrie äquivalent), die sich als eine Art Kette in \vec{c} -Richtung erstrecken. Aus der Verknüpfung der Polyeder in alle Raumrichtungen erklärt sich die fehlende Spaltbarkeit,

durch die Größe der Koordinationspolyeder und entsprechend große Bindungsabstände (bis 0,32 nm) und die nach Mohs mittlere Härte von 5-5,5.

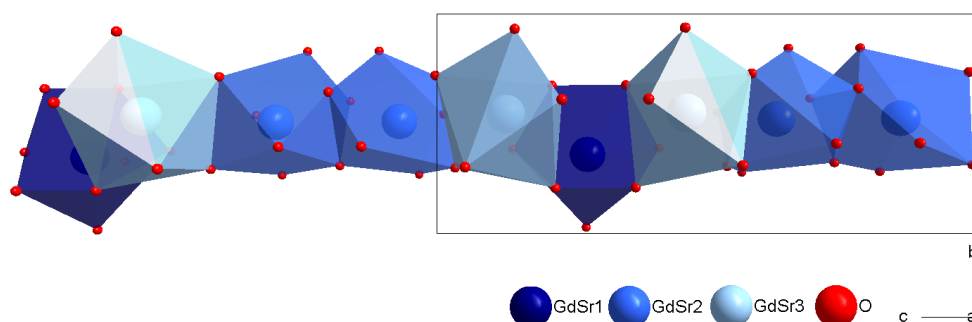


Abb. 6.17.: Verknüpfungsmuster der Sr/Gd-Polyeder in \vec{c} -Richtung von SGB

6.5.2. Hochtemperatur-Strukturbestimmung und -verfeinerung

Reflexe unter Synchrotronstrahlung (Huber-Diffraktometer) konnten bei ca. 500 und 700 °C gemessen werden, Reflexe am IPSD II bei 700 °C (Metrik Tabelle 6.6). Die Gitterparameter der Messungen bei 700 °C zeigen weitestgehende Übereinstimmung. Die Metrik ist analog der bei Raumtemperatur. Dennoch gibt es deutliche Unterschiede bei Betrachtung der Einzelreflexe und der Fehlordnung. Die Struktur bei 700 °C, gemessen unter Synchrotronstrahlung, kann in Tabelle A.13 in Kapitel A.1.6 betrachtet werden, die anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle A.14 und wichtige Bindungsabstände in Tabelle A.16.

Tab. 6.6.: Gitterkonstanten der primitiven Elementarzelle des SGB für Raumgruppen $Pnam$

Temperatur [°C]	Gitterparameter [nm]		
	a_0	b_0	c_0
RT	0,7408	0,8757	1,6057
500	0,7457	0,8780	1,6170
700	0,7478	0,8798	1,6218

Die Synchrotrondaten bei 500 °C zeigen nur noch eine geringfügige Verbreiterung der Reflexfüße und damit eine geringe Reflexaufspaltung (Abbildung 6.18a). Die Aufspaltung

der Reflexe beträgt nur noch ca. $0,03\text{--}0,05^\circ$. Bei 700°C zeigt sich keinerlei Reflexaufspaltung mehr (Abbildung 6.18b). Die Elektronendichte der Positionsfehlordnung lässt bis 700°C zwischen den vergleichbaren Daten deutlich nach (Tabelle 6.7). Neben der Änderung der Restelektronendichten (Besetzung der Positionen O4 und O8/O9) gibt es auch eine leichte Änderung in der Sr- und Gd-Besetzung der Positionen (Tabelle 6.8). Demnach nimmt die Sr1/Gd1-Position an Elektronendichte zu, während sich die beiden anderen sich in ihrer annähern. Ab 500°C kann ein gleich bleibende Mischbesetzung beobachtet werden (Tabelle 6.8). Zur 700°C -Messung am IPDS II ist der Unterschied der Mischbesetzung der Positionen nicht groß, eine leichte Verschiebung ist zwar feststellbar ($\sim 1\%$ der Gd/Sr1- und Gd/Sr3-Positionen), dies kann jedoch auf die unterschiedlichen Messbedingungen zurückführbar sein.

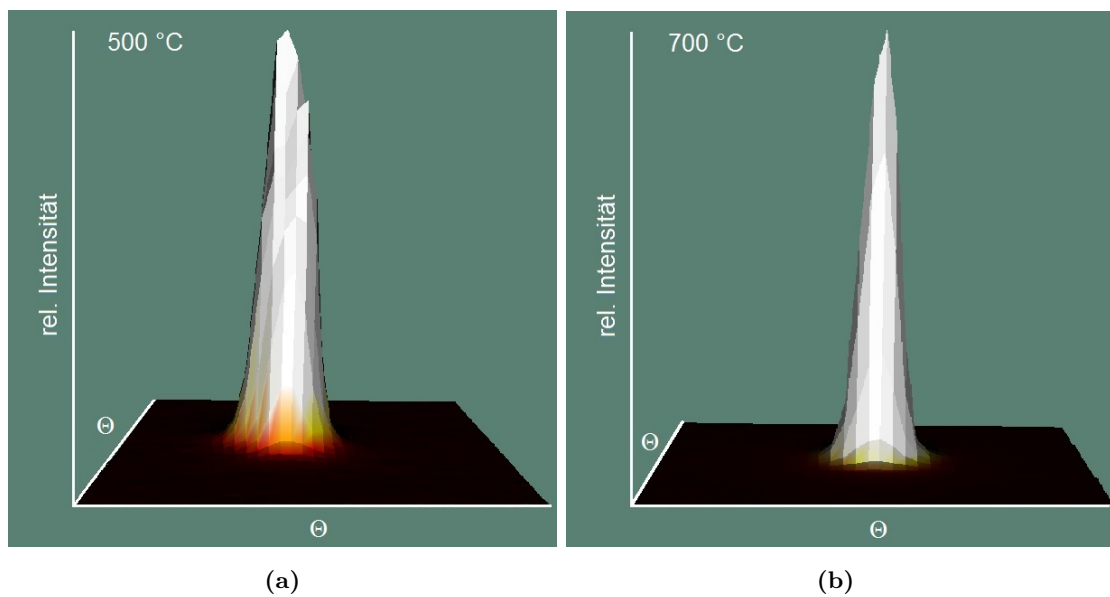


Abb. 6.18.: Reflexaufspaltung an Einzelreflexen (hier $hkl=\bar{3}24$) der Verbindung SGB, beobachtet unter Synchrotronstrahlung, Rückgang der Aufspaltung mit Temperaturerhöhung, gleicher Reflex bei 500°C (a) und 700°C (b)

Daraus ergibt sich, dass die festgestellte Verzerrung der Struktur bis etwa 700°C aufgehoben ist und damit die wahrscheinlich monokline Metrik in eine orthorhombische übergeht. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Zwillingsstruktur abgebaut wird. Beides korreliert mit dem ersten der beiden Effekten der Dilatometerkurven, der bisher nur vermutet werden konnte.

Tab. 6.7.: Restelektronendichte der beiden speziellen und fehlgeordneten Sauerstoffpositionen in der Struktur des SGB. Die Fehlordnung ist in Form einer Positionsfehlordnung ausgeprägt, ihre Elektronendichte wurde bei RT und 700 °C ermittelt.

Atom	Elektronendichte bei	
	RT	700 °C
O8	$\sim 2.8 \text{ e\AA}^{-1}$	$\sim 2.0 \text{ e\AA}^{-1}$
O9	$\sim 2.6 \text{ e\AA}^{-1}$	$\sim 1.9 \text{ e\AA}^{-1}$

Tab. 6.8.: Mischbesetzung der Positionen für die Sr/Gd-Positionen in Abhängigkeit der Temperatur, Röntgendiffraktion unter Synchrotronstrahlung

Temperatur [°C]	RT	500	700
Sr1/Gd1	0.4/0.6	0.3/0.7	0.3/0.7
Sr2/Gd2	0.7/0.3	0.68/0.32	0.68/0.32
Sr3/Gd3	0.6/0.4	0.67/0.33	0.67/0.33

Zwischen den Strukturen gibt es keine großen Änderungen in der Positionierung der Atome. Es kann bis 700 °C nur der Rückgang der Reflexaufspaltung und die Änderungen in der Elektronendichte der Fehlordnung und der Positionsbelegung von Sr und Gd festgestellt werden.

Die angeführten nicht systematisch ausgelöschten Reflexe in Kapitel 6.5.1 lassen sich auch bei hohen Temperaturen feststellen, jedoch ausschließlich bei den Röntgenbeugungsexperimenten mit Synchrotron-Strahlung.

7. Diskussion

7.1. Züchtung

SGB lässt sich, wie es fast alle Synthesearbeiten zu $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ berichten (z. B. [86, 101, 115, 149, 169, 173]), durch Festphasenreaktionen synthetisieren. Die verwendeten Chemikalien SrCO_3 , Gd_2O_3 und B_2O_3 eignen sich als Edukte, sie können stöchiometrisch gemischt und daraus phasenreines SGB hergestellt werden. Dabei hat sich eine Zugabe von 3 Ma% Boroxid-Exzess als sinnvoll erwiesen, um die durch die hygroskopischen Eigenschaften von B_2O_3 gebundene Wassermenge auszugleichen. Ein Verdampfen des B_2O_3 während der Züchtung von SGB, wie es Zhang *et al.* [173] angaben, konnte nicht festgestellt werden, wie die Phasenreinheit des Tiegelrestes belegt (Kapitel 5.4). Mit einer einmaligen Sinterung ließ sich kein phasenreines SGB erzeugen. Zhang *et al.* [170] gaben an, bei 1.050°C und 24 h einmal gesintert zu haben. Wei *et al.* [150] führten für $\text{Ca}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ eine zweimalige Sinterung bei je 1.200°C und 24 h Haltezeit an, um phasenreines Produkt zu erhalten. Ähnlich gingen Zhang *et al.* [173] vor. Wie gezeigt werden konnte, führt eine zweimalige Sinterung bei 1.000 und 1.350°C für je 10 h ebenfalls zu phasenreinem SGB. Das gewählte Sinterprogramm stellt mit den angegebenen Haltezeiten bei 120 , 450 , 850°C und der jeweiligen Endtemperatur der ersten und zweiten Sinterung einen energetisch sinnvollen Mittelweg zu den angegebenen Werten von Zhang *et al.* [170] und Wei *et al.* [150] dar. Die gewählten Stufen bei 120 , 450 und 850°C ergeben sich aus dem Reaktionsverhalten und der Kinetik der Reaktion der einzelnen Edukte (z. B. [125]) und der des Eduktgemischs, wie eine thermogravimetrische Untersuchung bestätigte. Bei 120°C verliert B_2O_3 einen Großteil des gebundenen Wassers [127], bei 450°C schmilzt es [20] und es beginnt eine Decarbonatisierung des SrCO_3 , die bei ca. 850°C bereits zum Großteil beendet ist, wie Tabelle 5.2 erkennen lässt. In diesem Bereich bilden sich erste Zwischenphasen, was an der stufigen Zersetzung des SrCO_3 festgestellt werden kann. Ab 1.000°C beginnt sich SGB zu bilden. Ein erneutes

Aufmahlen verringert den durch die Decarbonatisierung entstandenen Porenraum, das Phasengemisch wird erneut homogenisiert und begünstigt die Reaktion zu SGB.

Bei Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels für die Sinterung zur Vorbereitung der Kristallzüchtung sollte die maximale Reaktionstemperatur auf 1.100°C beschränkt werden. Wie sich aus der Untersuchung von Einschlüssen und auch aus der Röntgenanalyse der Probe R2-7 sowie der deutlichen Verfärbung des Tiegels zeigt, reagieren Al_2O_3 und Gd_2O_3 zu $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$. Die Bildung der Phase kann durch die Beschränkung der maximalen Sintertemperatur minimiert werden. Der Einsatz eines Platintiegels wäre eine Alternative, um phasenreines SGB zu synthetisieren, wie es z. B. Wei *et al.* [150] angaben. Jedoch hat sich die geringe Menge an $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ bei der Züchtung als nicht störend erwiesen, solange man den Tiegel regelmäßig entleert (etwa aller drei Züchtungsversuche). Das mit geringeren Sintertemperaturen erzeugte SGB ist nicht phasenrein, jedoch ist die Dichte hoch genug, um die Einschmelzvorgänge effektiv zu gestalten. Das Produkt ist phasenrein (Kapitel 5.4).

Kristalle des SGB konnten mit verschiedenen Orientierungen mit Erfolg gezüchtet werden (Tabelle 5.4). Die Parameterwahl wurde an die von Zhang *et al.* [170, 173] angelehnt. Mit dem Oxoborat $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$, welches mit derselben Anlage gezüchtet wurde, lagen zudem für eine sehr ähnliche Verbindung Parameter vor [125]. Die Ziehgeschwindigkeit oder auch Homogenisierungszeit stimmen bei den genannten Arbeiten von Zhang *et al.* [170, 173] und der vorliegenden überein (etwa 1 mmh^{-1} oder geringfügig höher und 20–30 h Abkühlung). Höhere Ziehraten realisierte beispielsweise Mill *et al.* [101] mit bis zu 5 mmh^{-1} . Dies ist jedoch eine gerätespezifische Größe. Die Orientierung des erzeugten Kristalls ist bei Zhang *et al.* [170, 171, 173] entweder [102] oder [010] (Angabe der Metrik unterscheidet sich zu dieser Arbeit, da die Raumgruppe in der Aufstellung *Pnam* gewählt wurde). Die letzte genannte Orientierung entspricht der [001] in dieser Arbeit. So orientierte Kristalle sind, zumindest mit dem hier verwendeten Oxypuller 05-03 mit passivem Nachheizer, nicht spannungsfrei erzeugbar. Dafür erwies sich eine Orientierung von [010] als günstig. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Dilatometrie überein. Die Ausdehnung für \vec{a} - und \vec{c} -Richtung sind ähnlich (Tabelle 6.2), was die \vec{b} -Richtung als Wachstumsrichtung begünstigt. Möglicherweise lässt sich die Ziehrate in diese Richtung erhöhen, dies wurde nicht getestet. Von fünf Kristallzüchtungsversuchen waren vier erfolgreich. Daneben eignet sich die Züchtung von Kristallen mit derselben

Orientierung wie SGB4–SGB9, wobei das vermehrte Auftreten von Baufehlern (u. a. Kleinwinkelkorngrenzen, beobachtet an Versatzstellen am Rücken R3 um bis zu 5 mm) qualitätsmindernd wirkt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungswerte zwischen \vec{a}/\vec{c} und \vec{b} (etwa 2:1), erklärt sich damit auch der vermehrte Spannungsaufbau durch Abkühlung der Kristalle, die in $\langle 111 \rangle$ und die $\langle 101 \rangle$ gezogen wurden. Weiterhin legt die Bewertung des Ausdehnungstensors den Schluss nahe, dass die Risse im Fußbereich auf den thermischen Schock (hoher Temperaturgradient durch schnelle Bewegung des Kristalls und Abreißen von der Schmelze als Wärmelieferant) und die damit verbundene schnelle Längenänderung zurück geführt werden können. Diese Risse sind nur oberflächlich (1–2 mm tief) am Ende des Zylinders und im Fuß oder am oberen Halsstück feststellbar und beeinflussen die erfolgreiche Synthese nur geringfügig. Die Rotationsrate liegt mit 4 min^{-1} weit unter den sonst angegebenen mit etwa $12\text{--}30 \text{ min}^{-1}$ (z. B. [146, 169, 170, 173]). Bei den angegebenen Arbeiten wurden die Kristalle grundsätzlich mit SEE dotiert. Eine flache Phasengrenze zwischen Kristall und Schmelze ist gewünscht, um eine radiale Gleichverteilung des Dotanten zu erzielen. SGB wurde nicht dotiert. Da die thermischen Bedingungen bei durchgebogener Phasengrenze günstiger sind, wurde die Rotationsrate niedrig gewählt. Eine Rotation des Kristalls (oder Tiegels) ist jedoch sinnvoll, da die Drehung ein rotationssymmetrisches Temperaturfeld unterstützt.

Die erzeugten Kristalle zeigen ein für die Wachstumsbedingungen typisches Rückenbild. Einige Indizierungen der Richtung der Rücken waren aufgrund auftretender Facetten möglich. Derartige Angaben lassen sich bei anderen Arbeitsgruppen, die Verbindungen des $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ synthetisierten, nicht finden. Bei einer $[010]$ -Orientierung der Kristalle ist die Kenntnis der Rückenausbildung, zumal deren Orientierung bestimmt werden konnte, eine Hilfe bei der Orientierung des Kristalls. Die Wachstumsrichtung konnte in vier Fällen bestimmt werden (Tabelle 5.4). Für SGB4–SGB9 gilt dies nicht. Deren Orientierung weicht vermutlich wenige Grad von $\langle 104 \rangle$ und $\langle 4,1,16 \rangle$ ab. Ein bislang ungeklärtes und weiterhin offenes Phänomen, was diese Wachstumsrichtung begleitet, ist das gleichzeitige Auftreten von Rücken und Facettenflächen.

In den Kristallen SGB4 und SGB7 sowie selten an der Spitze von Kristallfüßen (SGB3), sind Fremdphaseneinschlüsse feststellbar, die mit fortschreitender Züchtung zunehmen. Es lassen sich vier Einschlusstypen unterscheiden (Kapitel 6.3.1). Deren genauer kristallchemischer Charakter ist nicht bestimmt, da Bor durch die getätigten EDX-Analysen

qualitativ nicht messbar war. Aufgrund der Phasenkontraste lässt sich vermuten, dass es sich um Oxide handelt. Die Einschlüsse sind auf Wiegefehler bei der Eduktmischung oder aber einer vermutlich geringen Segregation von Gd zurück zu führen. Da die Einschlussmenge zum Fuß hin zunimmt, sind zumindest Anreicherungsprozesse feststellbar, die den Schluss einer Segregation von Gd nahe legen. Dieser Befund verstärkt sich, da nur Gd angereichert ist. Dies könnte auf eine nicht exakt stöchiometrische Zusammensetzung von SGB hinweisen. Derartige Einschlüsse werden sonst nicht berichtet. Zumeist wird von riss- und einschlussfreien Kristallen gesprochen (z. B. [115, 170, 171]).

Die Entstehung der Phasen des Typs 1 und 2 lässt sich aufgrund der Form und der Ausbildung der Einschlüsse auf ein eutektisches System zurück führen. Das $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ löst sich demnach in der Schmelze. Bei der Abkühlung des Kristalls scheiden sich die Einschlussphasen durch Übersättigung aus. Der Kristallisationsdruck der Phasen bestimmt deren Form. Dieses Phänomen wird häufiger in gezüchteten Einkristallen beobachtet [99, 176].

Die Entstehung der Einschlüsse des Typs 3 kann aufgrund der Betrachtung aller Indizien wie folgt erklärt werden:

Eine Anreicherung des Gd_2O_3 (durch Fehler beim Einwiegen oder einer leichten Segregation) ist vermutlich Ausgangspunkt für die Entstehung. Zusätzlich wurde eine geringe Menge an $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$, die durch die Reaktion des Aluminiumoxiddiegels mit Gd_2O_3 während der Sinterung entstand, in die Schmelze eingetragen. Nach dem dritten bzw. vierten Versuch ist die Anreicherung von Gd so groß, dass die Lösung nahezu gesättigt ist. In der Regel lassen sich die Einschlüsse erst nach dem dritten bis vierten Kristallzuchtversuch aus demselben Ansatz beobachten. Die höchste Anreicherung von Gd lässt sich vor der Phasengrenze Kristall-Schmelze, an der sich offensichtlich auch zellartige Strukturen (Einschlusstyp 4) befinden, vermuten. Da Gd_2O_3 orientiert in das SGB einwächst, wächst es vermutlich von der Phasengrenze Kristall-Schmelze in die Schmelze hinein, also simultan zu SGB. Da die Gitterparameter von Gd_2O_3 nahe denen des Borats liegen [69], ist ein epitaktisches Anwachsen denkbar.

Die zellartigen Strukturen (Einschlusstyp 4) dienen dann als (epitaktisches) Bindeglied zwischen der Schmelze und den spiralförmig aneinandergereihten Einschlusskristallen des Typs 3. Die Spiralform ergibt sich durch die Rotation des wachsenden Kristalls in der Schmelze. Das Auftreten der Einschlüsse des Typs 4 ist wahrscheinlich durch Verunrei-

nigungen der Schmelze mit Aluminiumoxid und auch durch die leichte Anreicherung des Gadoliniums bedingt. Deren Entstehung ist ungeklärt. Möglicherweise sind es reliktische Partikel des $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$ aus dem Sinterprozess. Die schon erwähnte Entleerung des Ir-Tiegels führte bei den Kristallzüchtungsversuchen SGB8–SGB17 zu einschlussfreien Kristallen.

Die Risse um die Gd_2O_3 -Kristallite entstehen durch die vermutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Oxids und SGB bei Abkühlung des Kristalls.

SGB schmilzt laut Zhang *et al.* [170] kongruent. Dies konnte an Kristallstücken von SGB bestätigt werden, jedoch stimmen die Schmelztemperaturen nicht überein. Zhang *et al.* [170, 173] gaben je 1.450°C an, in eigenen ST-Analysen konnte ca. 1.461°C als Onset-Temperatur ermittelt werden. Dies ist möglicherweise auf die Zugabe von Dotierstoffen (Nd, Yb) bei Zhang *et al.* [170, 173] zurück zu führen, die die Schmelztemperatur leicht absenken können.

Die Züchtung der Verbindung $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ in \vec{b} -Richtung ist, unter den genannten Maßnahmen zur Vermeidung von Fremdphaseneinschlüssen, erfolgversprechend. Der Durchmesser ist bis zu 18 mm steigerbar, ohne dass es zu Rissen im Hauptteil des Zylinders kommt. Das System ist nur geringfügig anfällig für Schwankungen in den Wachstumsbedingungen. Die Kristalle sind für weitere Untersuchungen verwendbar. Zusammenfassend zeigten sich folgende Schritte zur Synthese von SGB als erfolgreich:

- Herstellen einer stöchiometrischen Mischung aus SrCO_3 , Gd_2O_3 und B_2O_3
- Zugabe von 3 % B_2O_3 -Exzess zum Ausgleich des gebundenen Wassers und Wahrung der Stöchiometrie
- Zweimalige Sinterung des Gemisches, 10 h bei 1.000°C mit Haltestufen und nochmals 10 h bei 1.100°C bei Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels
- Einschmelzen des Sinterproduktes im Ir-Tiegel unter N_2 -Atmosphäre mit anschließender Homogenisierung (2 h)
- Parameterwahl wie in Tabelle 5.3 angegeben ([010]-orientierter Keim, Ziehgeschwindigkeit 1 mmh^{-1} , Rotation 4 min^{-1} , Durchmesser bis 18 mm, Öffnungswinkel 90°)
- Einhaltung einer Abkühlzeit von ca. 20-30 h

- Entleerung des Ir-Tiegels nach dem dritten Versuch (bei Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels zur Sinterung) mit konzentrierter, kochender HCl

7.2. Spektroskopie

Es konnte anhand der vermuteten Größe des Transmissionsfensters (Abbildungen 6.1 und 6.2) festgestellt werden, das SGB ein Dielektrikum mit einer Bandlücke von etwa 5,4 eV ist. Mill *et al.* [101] beobachteten dies auch an $\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$ und $\text{Ca}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$. Die Transmission von Licht in den gemessenen Bereichen übersteigt konstant 80 % bei einer 2 mm dicken Probe.

Die drei in Kapitel 6.2 beschriebenen Absorptionsbanden-Gruppen werden im Bereich des ultravioletten elektromagnetischen Spektrums ersichtlich (Abbildung 7.1). Diese Absorptionsbanden-Gruppen stellen Übergänge zwischen den Energieniveaus von Elektronen des Gadoliniums dar. Im entarteten Grundzustand hat das Gadolinium den Russell-Saunders-Term von $^8\text{S}_{7/2}$ [28]. Das heißt, solange eine Entartung vorliegt, gibt es durch die günstige Elektronenstruktur des Gd^{3+} -Ions (Konfiguration $[\text{Xe}]4f^7$) nur wenige mögliche, konkrete Übergänge. Durch die Abschirmung der $5s^2$ - und $5p^6$ -Schalen ist der Einfluss auf die $4f$ -Orbitale durch das Ligandenfeld klein und eine Aufspaltung der Zustände der f -Orbitale geringfügig [37, 123]. In Tabelle 7.1 sind die entsprechenden Terme zu den Gruppen und Banden aufgeschlüsselt. Vergleiche mit Literaturwerten sind schwierig, da bisher kaum Werte zu reinem SGB veröffentlicht sind und in fast jeder zugänglichen Literaturstelle nur die Banden der Dotierelemente Beachtung finden (z. B. [60, 164, 170, 172, 173]).

Einzig Mill *et al.* [101] bezogen sich mit einer Abbildung auf die auftretenden Banden. Sie interpretierten die Daten in selber Weise wie diese Arbeit. Da die inneren Elektronen, verantwortlich für die Übergänge, durch die äußeren Elektronen abgeschirmt sind, kann prinzipiell jede Oxidverbindung mit Gd zum Vergleich genutzt werden. $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$, behandelt in der Dissertation von Möckel [99], zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung. Die Daten weichen nur leicht für die Lagen und teils stärker für die Intensitäten ab, das ist jedoch auf die unterschiedliche Koordination des Gadoliniums mit Sauerstoff (sechsfach für $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$), den Massenanteil an Gd in der Verbindung und die Probendicke zurück zu führen.

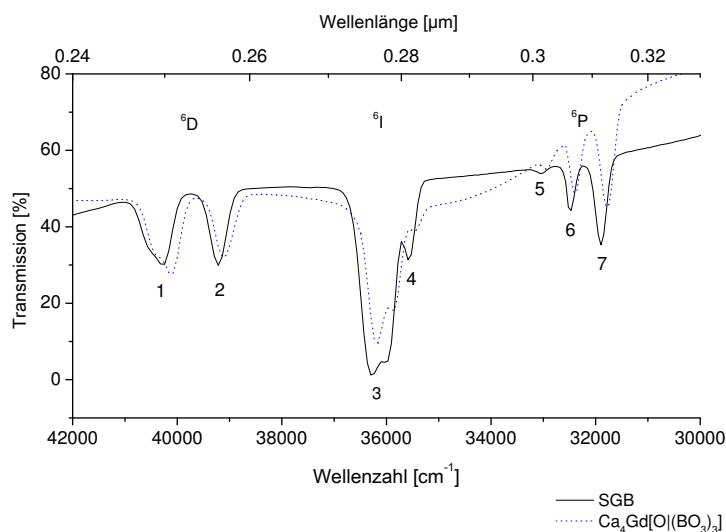


Abb. 7.1.: Ausschnitt aus dem UV-Bereich des Spektrogramms des SGB (schwarz) vermessen in die kristallographische \bar{c} -Richtung im Vergleich zu $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$ (blau gepunktet) [99], Nummerierung der einzelnen Übergänge des Gd^{3+} -Ions, die angeführten Nummern sind in Tabelle 7.1 aufgeschlüsselt

Tab. 7.1.: Zuordnung der Übergänge des Gd^{3+} -Ions im UV-Bereich laut Abbildung 7.1, die speziellen Terme sind der Energie nach von hoch zu niedrig geordnet

Nummer laut Abbildung 7.1	Absorptionsbanden [nm]	Russell-Saunders-Term	Gesamtdrehimpuls
1	248	^6D	$J_{\frac{5}{2}}, J_{\frac{3}{2}}, J_{\frac{7}{2}}, J_{\frac{1}{2}}$
2	255	^6D	$J_{\frac{9}{2}}$
3-4	270–285	^6I	$J_{\frac{13}{2}}, J_{\frac{15}{2}}, J_{\frac{11}{2}}$ sowie $J_{\frac{17}{2}}, J_{\frac{9}{2}}, J_{\frac{7}{2}}$
5	303	^6P	$J_{\frac{3}{2}}$
6	308	^6P	$J_{\frac{5}{2}}$
7	314	^6P	$J_{\frac{7}{2}}$

Das Spektrum, welches an Einkristallstücken im IR-Bereich aufgenommen wurde (Abbildung 6.2), zeigt diskrete Absorptionsbanden bzw. „Transmissionsfenster“. Zu diesen Messungen gibt es keine vergleichende Literatur für SGB, die die Lage und Intensität

der Banden erklärt. Lediglich Mill *et al.* [101] erwähnten das Auftreten solcher Banden, jedoch ohne diese näher zu erläutern. Die Arbeiten von Aka *et al.* [10] und Möckel [99] betrachten dieselbe Problematik bei der Verbindung $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$. Das Aussehen und die Lage der Banden sind denen von SGB sehr ähnlich. In der Arbeit von Aka *et al.* [10] wurden die drei Banden zwischen 3.000 und 4.000 cm^{-1} als Absorptionsbanden, verursacht durch an die Struktur gebundene OH-Gruppen [10], interpretiert. Diese Interpretation ist nahe liegend, da O-H Schwingungen in diesem Bereich gemessen werden können. Wie Möckel [99] interpretierte, kann es sich ob der Stärke der Absorption (bei SGB eine Schwächung von 80 auf 50 % der Transparenz im dargestellten Ausschnitt) nicht um O-H-Schwingungen handeln. Eine mögliche Annahme ist, dass die Ursache den BO_3 -Gruppen als ein die beiden Strukturen verbindendes Element zu zuschreiben ist. Eine Schwingung der höher koordinierten Polyeder des Sr und Gd ist auszuschließen. Da die Masse der Kationen sehr groß ist, sind deren Absorptionsbanden unter 400 cm^{-1} zu erwarten (siehe Messung an Pulver). Eine genaue Interpretation bleibt für diese Banden offen.

Die „Transmissionsfenster“ sind bei beiden Substanzen an etwa derselben Stelle auffindbar, wie es auch Aka *et al.* [10] und Möckel [99] für $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}(\text{BO}_3)_3]$ angaben. Intensitätsverhältnisse und Lagen unterscheiden sich nur geringfügig. Aka *et al.* [10] gaben keine Erklärung dafür ab. Die Ursache für das Auftreten der Absorptionsbanden könnte auch hier bei den BO_3 -Gruppen zu finden sein.

Das IR-Spektrum einer in KBr gemischten Pulverprobe von SGB wurde mithilfe der Arbeiten von Kindermann [76] und Weir und Schroeder [153] ausgewertet. Weir und Schroeder [153] wiesen isolierten $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen deren exakte Bandenlagen zu, wobei Kindermann [76] diese an $\text{Sr}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ angepasst angab. Kindermanns Arbeit [76] entsprechend wurden die gemessenen Peaklagen mit dem Programm PeakFit (SeaSolve Software Inc.) angepasst (Tabelle 7.2).

Kindermann [76] präsentierte für mehrere Verbindungen IR-Transmissionsspektren zwischen $1.600\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ für $\text{Sr}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ -Verbindungen, darunter auch für gesinteres SGB. Daher scheint die Auswertung im Vergleich mit diesen Werten sinnvoll (Tabelle 7.2). Geringfügige Unterschiede zwischen den bei Weir *et al.* [153] aufgeführten und hier verwendeten Bandenlagen ergeben sich durch das veränderte Kristallfeld entspre-

chend der Kristallfeldtheorie [123]. Die Banden bei 255 bzw. 335 cm^{-1} sind wahrscheinlich den größeren Polyedern, sprich den Sr-O bzw. Gd-O-Schwingungen, zu zuordnen.

Tab. 7.2.: Peaklagen im IR-Spektrum des SGB, 1 % SGB-Pulver in KBr gemischt. Die Peaklagen der SGB-Banden sind laut den bei Weir *et al.* [153] aufgelisteten Borat-Schwingungen und im Vergleich mit der Arbeit von Kindermann [76] gefittet.

Bande [cm^{-1}]	Peakmaximum [cm^{-1}]	Extinktion	Bandenlage [cm^{-1}] nach [76]	Zuordnung Schwingung [153]
1.600–1.000	1285	0,53	1.250–1.300	ν_3 („antisym. stretch“)
	1203	0,48	1.200–1.250	ν_3 („antisym. stretch“)
950–880	919	0,07	905–930	ν_1 (ßym. stretch“)
820–660	791	0,06	785–795	B ¹⁰ O ₃ -B ¹¹ O ₃ - Wechselwirkung?
	738	0,46	730–745	ν_2 („out-of-plane bend“)
660–550	633	0,06	615–650	ν_4 („in-plane bend“)
	590	0,10	590–625	ν_4 („in-plane bend“)
ab 460	335	0,29	—	—

Es ist wahrscheinlich, dass aufgrund der Masse die Absorptionsbande bei 335 cm^{-1} den Sr-O-Schwingungen, die bei 255 cm^{-1} den Gd-O-Schwingungen zugewiesen werden können. Welche Schwingungen die Banden darstellen, konnte nicht ermittelt werden.

Die Interpretationen der IR-Daten lässt einige Fragen offen. Als relativ gesichert können die Daten der Pulveraufnahmen betrachten werden, die die Schwingungen vor allem den $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen zurechnen. Daten der Einkristall-Spektroskopie lassen bei den gemessenen Absorptionsbanden, die bei Boraten verschiedener Zusammensetzung auftreten [10, 99], den Schluss zu, dass sie im Zusammenhang mit $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen entstehen. Eine Interpretation über O-H-Schwingungen, wie sie Aka *et al.* vermuteten, ist bei nach Czochralski gezüchteten Kristallen unwahrscheinlich.

7.3. Struktur

Die Dilatometrie von drei Proben des SGB, orientiert entlang der [100], [010] und [001], zeigt, dass es während der Abkühlung zu zwei Effekten kommt. Der erste Effekt liegt etwa zwischen 450–700 °C, der zweite zwischen 800–1.000 °C. Beide Effekte haben Auswirkungen auf die Struktur von SGB. Die Längenänderung ist äquivalent zu einer Volumenänderung. Ist $dV/dT(t)$ stetig, so kann man von einem Phasenübergang höherer Ordnung sprechen [123]. Der erste Effekt scheint diese Bedingung zu erfüllen. Da er bei Betrachtung der Dilatometerdaten nicht sicher bestätigt werden kann (er liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode), ist es zunächst fraglich, wie dieser Effekt einzuordnen ist. Der zweite Effekt (Stetigkeit in der Ausdehnungskurve erkennbar) hat zwei Extremalwerte in der 2. Ableitung, zumindest für die Orientierungen [100] und [001]. Ein Wendepunkt kann für eine [010]-Orientierung festgestellt werden, der mit der Temperatur des 1. Wendepunkts der beiden anderen Orientierungen übereinstimmt. Es ist davon auszugehen, dass es sich um mindestens zwei verschiedene Effekte handelt, wobei der erste ebenfalls ein Phasenübergang höherer Ordnung ist, der zweite stark orientierungsabhängig zu sein scheint.

Anhand der gemessenen Röntgenreflexe von SGB-Einkristallen konnte eine vereinfachte Strukturlösung abgeleitet werden. Die Struktur kann mit der Raumgruppe $Pnam$, beschrieben werden, ähnlich, wie es auch bei anderen $EA_3SEE_2[BO_3]_4$ -Verbindungen der Fall ist (z. B. [74, 93, 101, 160]). Eine Anpassung an Pulverdaten gibt deren Intensitätsverteilung ebenso gut wieder (Abbildung 7.2). Vergleiche mit Literaturdaten gestalten sich in so fern schwierig, da noch keine Lösung für diese Struktur veröffentlicht vorliegt.

Diese vereinfachte Betrachtung berücksichtigt jedoch einige wichtige Feststellungen nicht. Die Betrachtung der Einzelreflexe zeigt eine geringfügige Aufspaltung der Reflexe (ca. 0,1–0,15°), die auf eine Verzwillingung der Struktur hinweisen und eine Verzerrung der Struktur zu einer monoklinen bedeuten können. Wie aus Betrachtung von dickeren Kristallstücken des SGB unter dem Polarisationsmikroskop hervorgeht, gleicht das Auslöschungsverhalten dem einer unverzwillingten, zentrosymmetrischen Substanz. Damit lässt sich ein mögliches Zwillingsgesetz einschränken auf eine (001)-Spiegelebene, eine Rotation um 180° um die [100]/[010] oder ein Inversionszentrum als Zwillingselement. Das heißt, wenn es sich um Zwillinge handelt, dann sind es solche mit beinahe meroedri-

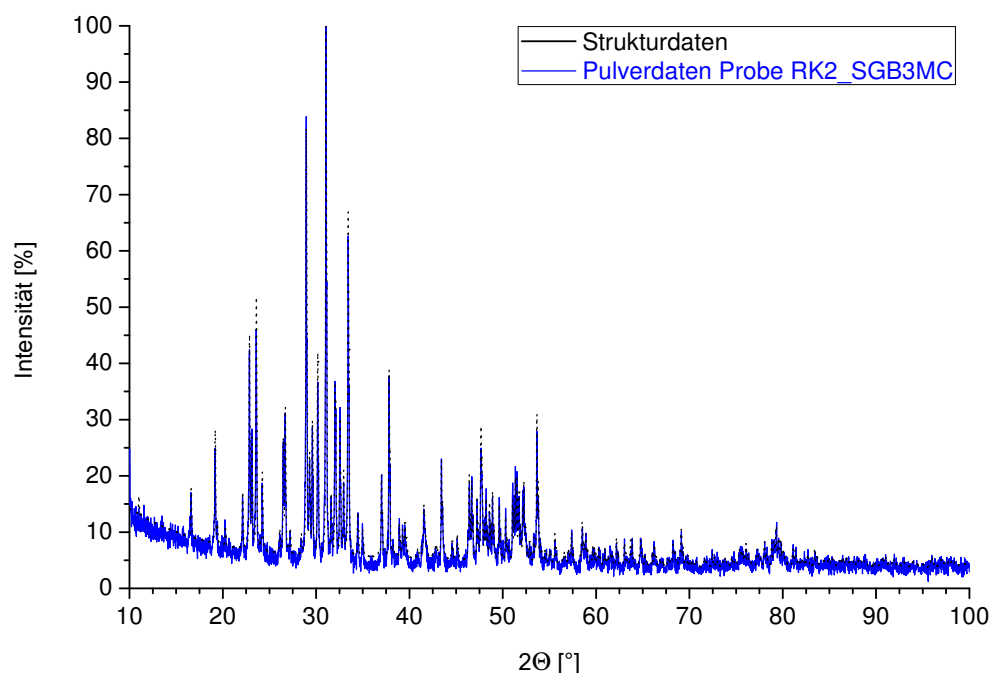


Abb. 7.2.: Vergleich zwischen Pulverdaten der Probe RK2_SGB3MC und der Strukturlösung von SGB bei Raumtemperatur, Anpassung des Untergrundes und Reflexprofils mit dem Programm PowderCell 2.4

scher Überlappung. Da die Friedelpaare ebenso keinerlei Intensitätsabweichungen aufweisen, sollten mögliche Zwillingsdomänen¹² zudem racemisch sein. Über die Größe dieser möglichen Zwillingsdomänen lässt sich keine exakte Aussage treffen, wahrscheinlich liegt deren Größe unterhalb der optischen Auflösungsgrenze, da sie mit dem Mikroskop nicht beobachtet werden können. Ein sehr ähnliches Phänomen kann an $\text{KTi}[\text{O}](\text{PO}_4)$ beobachtet werden [143]. Es neigt bei seinem Phasenübergang von $Pnan$ zu $Pna2_1$ ebenfalls zur Verzwilligung, die Peaks überlagern sich ebenso, wahrscheinlich jedoch vollständig. Wie Thomas *et al.* [143] vermuteten, kann dies nur durch eine Drehung um 180° um die $[100]$ oder $[010]$ erklärt werden. In diesem Fall sind die Friedelpaare jedoch deutlich unterschiedlich und die Zwillinge optisch unterscheidbar. Da die Aufspaltung mit zunehmendem Θ -Winkel nicht ebenfalls zunimmt, ist auch ein anderer struktureller Effekt als

¹²Der Begriff Domäne steht für einen einheitlichen Bereich, der nicht anhand der Größe definiert ist.

Eine Zwillingsdomäne ist demnach jedes Kristallindividuum, welches an der Überstruktur, die den Zwilling definiert, beteiligt ist. Diese Definition ist unabhängig der Größe der orientiert verwachsenen Individuen. Putnis *et al.* [123] definierten Zwillingsdomänen, analog von Antiphasengrenzen, nur über die Änderung der Translationssymmetrie (S. 223 der Auflage).

eine Zwillingsbildung denkbar, der sich in Form der Aufspaltung der Reflexe zeigt. Die Periode der Überstruktur ist in beiden Fällen der des eigentlichen Gitters gleich. Für ein Zwillingsphänomen sprechen die feststellbaren vergrößerten Temperaturellipsoide um die Sauerstoff-Positionen O5–O7.

Die festgestellte Positionsfehlordnung von O4 bzw. O8 und O9 könnte ein Ausdruck der Strukturverzerrung oder möglichen Verzwillingung sein. Mit steigender Temperatur geht die Reflexaufspaltung zurück, bis sie bei ca. 700 °C nicht mehr festgestellt werden kann. Desgleichen geht auch die Elektronendichte der Positionen O8 und O9 zurück und die Mischbesetzung ändert sich (Tabellen 6.7 und 6.8). Da dies mit der Entzerrung der Struktur einhergeht, sind beide Effekte vermutlich Ausdruck dafür. Da ein Diffusions- oder Umordnungsprozess eine gewisse Energie zur Entfaltung benötigt, ist die Änderung der Mischbesetzung bis 500 °C (Tabelle 6.8) kaum auf einen solchen Prozess zurück zu führen. Da die Positionsfehlordnung bei 700 °C noch immer feststellbar ist, ist dies vermutlich Hinweis dafür, dass noch immer eine Überstruktur vorliegt (möglicherweise die von Zwillingen). Die festgestellten vergrößerten Schwingungsellipsoide von Sauerstoff (O5–O7 bis zu 7 Å², Tabelle 6.4) können entsprechend obiger Beschreibung ebenso als Ausdruck der Verzerrung der Struktur verstanden werden.

Wird die Fehlordnung als von der an den Reflexaufspaltungen ersichtlichen Verzerrung unabhängiger Effekt aufgefasst, so würde sie dennoch eine lokale Veränderung der Anordnung der Strukturbausteine und damit die Größe einiger isotroper Temperaturfaktoren von Sauerstoff erklären. Die Schwingungsellipsoide wären in dem Fall als Mittelwert einer Elementarzelle mit und einer ohne Fehlordnung aufzufassen. Es treten demnach durchschnittlich pro Elementarzelle ca. 25–30 % fehlgeordnete [BO₃]³⁻-Gruppen auf. Der limitierende Faktor für das Auftreten zweier fehlgeordneter [BO₃]³⁻-Gruppen in \vec{a} -Richtung hintereinander ist der O–O Abstand von 0,157 nm. Der Abstand zwischen Gd/Sr und O verkürzt sich bei Vorhandensein der Fehlordnung für Gd/Sr1 von 0,254 auf 0,232 nm, für Gd/Sr3 erhöht er sich von 0,245 auf 0,285 nm. Der mittlere Abstand aus beiden ist demnach für die Fehlordnung etwas größer als für die normale Anordnung.

In jedem Fall ist die Reflexaufspaltung bei 500 °C kaum noch, bei 700 °C nicht mehr feststellbar. Die Dilatometerkurve zeigt im Bereich von Raumtemperatur bis 700 °C einerseits ihr nichtlineares Verhalten (Abbildung 6.10) und den ersten Effekt. Somit ist das Verhalten in diesem Temperaturintervall vermutlich eine Folge der Verzerrung der

Struktur, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Im Bereich von 450–700 °C könnte die Aufspaltung besonders stark zunehmen, was ein deutlicheres Hervortreten des Bereichs bewirkt. Damit ist dieser erste dilatometrisch festgestellte Effekt real und kann als Phasenübergang höherer Ordnung aufgefasst werden, wobei er ein sehr weites Temperaturintervall umschließt. Er zeigt keinerlei Veränderungen während einer Temperung (Abbildung 6.11).

Es bleibt offen, ob die gewählte Raumgruppe $Pnam$ korrekt ist oder ob eine andere Raumgruppe zur Beschreibung der Struktur geeignet wäre (mögliche Raumgruppen wären $Pna2_1$ und $P2_1/c$). Bisherige Strukturbeschreibungen isomorpher Borate dieser Gruppe beschränken sich auf die orthorhombisch zentrische und azentrische Raumgruppe. An den Lösungen mit Raumgruppe $Pnam$ werden um die allgemeine Borlage ebenfalls Sauerstoffpositionen mit großen isotropen Temperaturfaktoren ersichtlich (Tabelle 7.3). Damit ist offen, ob die in Tabelle 7.3 genannten Strukturösungen ein ähnliches Temperaturverhalten und eine Positionsfehlordnung aufweisen, wie dies bei SGB der Fall ist (vermutlich betrifft dies die neueren Strukturösungen, die $Pnam$ als Raumgruppe besitzen, z. B. auch [93, 160]). An den isotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 7.3 wird ein scheinbar genereller Trend ersichtlich, der dahingeht, dass je größer die Differenzen der Radien der Kationen sind, auch die Größe der Temperaturfaktoren zunimmt. Die vergrößerten Temperaturfaktoren lassen vermuten, dass mindestens einer der festgestellten Struktureffekte stattfinden.

Gegen die idealisierte Metrik spricht das Auftreten beobachteter Reflexe, die ausgelöscht sein sollten. Diese Reflexe könnten jedoch auf den Renninger-Effekt zurück zu führen sein, der sehr stark von Kristallorientierung und dem eingestellten Ψ -Winkel (Drehwinkel um die Netzebenennormale) abhängt [98]. Damit sind Reflexe trotz Auslöschungsregel beobachtbar, aber sie treten nicht zwangsläufig auf, je nach Orientierung des Kristalls und Messbedingungen. Reflexe, die systematisch ausgelöscht sein sollten, werden bei einer Verfeinerung ignoriert, sie beeinflussen das Ergebnis der hier durchgeführten Strukturaufklärung nicht. In einigen Fällen sind weit über 20 Reflexe, die eigentlich systematisch ausgelöscht sein sollten, messbar. Ob sie alle auf den Renninger-Effekt zurück zu führen sind, bleibt fraglich. Jedoch sind die Indizierungen der theoretisch ausgelöschten, aber beobachteten Reflexe selten die gleichen, was die Vermutung der Annahme des Renninger-Effektes verstärkt.

Tab. 7.3.: Ausgewählte isotrope Temperaturfaktoren und deren Atompositionen einiger $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ -Verbindungen, die Tabelle zeigt die allgemeine Borposition und umgebende Sauerstoffpositionen sowie die spezielle Borposition und die allgemeine Sauerstoffposition, die äquivalent zur Positionsfehlordnung bei SGB ist.

Verbindung	Temperaturfaktor						Zitat
	B2	O4	B3	O5	O6	O7	
Wyckoff-Position	4c	8d	8d	8d	8d	8d	
SGB	1,1	2,2	1,4	3,9	5,2	6,1	diese Arbeit
$\text{Ba}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$	1,6	3,9	1,8	4,4	4,6	4,7	[74]
$\text{Ba}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$	1,5	6,3	1,6	5,4	5,5	6,7	[74]
$\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$	1,0	4,6	1,0	3,9	4,6	5,6	[101]
$\text{Ba}_3\text{Nd}_2[\text{BO}_3]_4$	1,3	6,1	1,6	5,4	6,8	7,9	[160]
$\text{Ba}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$	2,8	19,2	2,7	8,8	11,5	11,6	[93]

Alle älteren Arbeiten von Abdullaev *et al.* [3, 4, 6] und die Arbeit von Zhang *et al.* [167], die mit der azentrischen Raumgruppe argumentieren, zeigen durchweg vernünftige Schwingungsellipsoide/isotrope Temperaturfaktoren sowohl für die Seltenerden als auch für alle Sauerstoffe. Dabei ist zu bedenken, dass die R-Werte der genannten älteren Strukturen bei über 12 % liegen und Zhang *et al.* [167] ihre Struktur aus Pulverdaten unter Zuhilfenahme der von Abdullaev *et al.* [6] verfeinerten Struktur und einem Rietveld-Code lösten. Die an SGB versuchsweise bestimmte Verfeinerung in der Raumgruppe $Pna2_1$ führte zu Schwingungsellipsoiden mit entweder zu großen oder mit negativen Tensorwerten. Die Lösung wurde daher nicht weiter verfolgt.

Die Mischbesetzung, festgestellt an einer mittleren Elektronendichte auf den Sr- und Gd-Positionen, ist bei anderen Strukturen ebenso beobachtet worden. Mill *et al.* [101] und Ma *et al.* [93] berichteten für die Verbindungen $\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$ und $\text{Ba}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$ eine ähnliche Mischbesetzung. Wie in Kapitel 2.2.2 aufgeführt, wurde auch Gegenteiliges angegeben. Da bisher noch keine Struktur von SGB berichtet ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine Mischbesetzung bei dieser Verbindung realisiert ist. Dabei kann die Annahme einer eventuellen Bevorzugung von Sr anstelle von Gd durch die Strukturverfeinerung nicht bestätigt werden.

Durch Einkristalldiffraktometrie gewonnene Messwerte getemperter Kristalle lassen sich mit ähnlichem Ergebnis wie zuvor die Messwerte ungetemperter Kristalle verfeinern. Mischbesetzung und Fehlordnung lassen sich mit ähnlichen Werten annehmen. Jedoch ist die Verfeinerung der Daten nicht mehr in der Güte wie vorher möglich. Die Übereinstimmung der bestimmten und realen Metrik liegt nur noch bei etwa 75 % (interner R-Wert). Aus den Dilatometerkurven wird ersichtlich, dass eine Temperung einen Effekt auf das Ausdehnungsverhalten hat, der bisher ungeklärt ist. Dieser die Ausdehnung verstärkende Effekt muss strukturelle Ursachen haben. Daher ist eine denkbare Möglichkeit, dass es einerseits zu einer Umordnung von Sr und Gd auf den Positionen Sr/Gd2 und Sr/Gd3 kommt. Andererseits könnte es zu einer stärkeren Verzerrung der Struktur kommen, was die schlechtere Übereinstimmung von gewählter und realer Metrik erklären würde. Da getemperte Proben unter Laborbedingungen am IPDS II- und X8 Kappa-Gerät gemessen wurden, lassen sich keine genaueren Angaben über die Aufspaltung der Reflexe treffen. Dies müsste mit Messungen unter Synchrotronstrahlung und verschiedenen Temperaturen geprüft werden.

Der zweite Effekt, der aus den Ausdehnungskurven ersichtlich wird, konnte bislang nur durch die Dilatometrie (z. B. Abbildung 6.10c) nachgewiesen werden. Einige Feststellungen lassen sich anhand des Dilatometersignals treffen:

1. Der Effekt setzt sich vermutlich aus mindestens zwei Einzeleffekten zusammen. Bei ca. 890 °C findet ein Phasenübergang höherer Ordnung statt. Der zweite Einzeleffekt ist nicht bekannt, aber scheinbar in seiner Ausprägung stark richtungsabhängig und nur in \vec{a} - und \vec{c} -Richtung zu beobachten (in \vec{b} -Richtung ist nur ein Maximum in der 2. Ableitung beobachtbar).
2. Tempern führt zur Veränderung der Einsatztemperatur des Phasenübergangs und zweiten Einzeleffekts. Außerdem führt er einmalig zu Verstärkung der Ausdehnung im Bereich des zweiten Effekts.
3. Die verstärkende Wirkung des Temperns hat nur auf die \vec{a} - und \vec{c} -Richtung Einfluss. Sie muss mit richtungsabhängigen Struktureinheiten im Zusammenhang stehen, die nur unterhalb dieses Phasenübergangs existieren (z. B. die angenommenen Zwillinge).

4. Oberhalb des Phasenübergangs existieren die Struktureinheiten nicht, da die Abkühlkurven sowohl von ungetemperten als auch getemperten Kristallen ein immer gleiches Aussehen haben.
5. Ein Glasphasenübergang ist auszuschließen, da die Ausdehnungskurven nach dem Phasenübergang teils an Steigung verlieren (z. B. in \vec{b} - und \vec{c} -Richtung).

Wie schon beschrieben, setzt sich dieser Effekt vermutlich aus einem Phasenübergang höherer Ordnung und einem zweiten Effekt zusammen. Durch die Breite des Übergangs ist ein Unordnungsprozess mit steigender Temperatur als einer der Effekte zu vermuten. Da sich die Temperung nur in \vec{a} - und \vec{c} -Richtung, jedoch nicht in \vec{b} -Richtung, auswirkt, kann bei vorliegender Struktur ein reiner Unordnungsprozess nicht der einzige Effekt sein. Er müsste in alle Richtungen, wenn auch unterschiedlich stark, sichtbar sein. Eine mögliche Verzwillingung, die vermutlich im Zusammenhang mit der Positionsfehlordnung steht, könnte durchaus für eine Effektverstärkung, die richtungsabhängig ist, verantwortlich sein.

Eine mögliche Erklärung, die mit einer möglichen Verzwillingung konform geht, ist der Übergang von Raumgruppe $Pnam$ nach $Pna2_1$.

1. Dieser Phasenübergang wäre ferroelektrisch, die recht hohe Koordination der Seltenen (je nach Betrachtung bis zu zehnfach) könnte bei Abkühlung zur Verschiebung der Kationen innerhalb des Polyeders führen. Genauso könnte es zu einer Art Umklappen einer/mehrerer Boratgruppen kommen, die eine ähnliche Wirkung haben könnte.
2. Durch den Symmetrieübergang wäre eine Verzwillingung möglich, je nachdem, wie sich die entscheidende Baugruppe ausrichtet (Wahrscheinlichkeit der Ausrichtung vermutlich 50 % entsprechend der Annahme racemischer Zwillinge). Ebenso wäre eine Verzerrung durch die an den Domänenwänden herrschenden Kräfte denkbar. Das würde die Ausrichtung der Aufspaltung der Röntgenreflexe, die in \vec{c} -Richtung zeigt, erklären. Die Zwillingsdomänen wären dann vermutlich sehr klein und könnten als Fehlordnung der Struktur aufgefasst werden. Sollte dem so sein, würde die Struktur weiterhin wie eine orthorhombisch dipyramidale Struktur wirken und auch so betrachtet werden können, zumindest im Temperaturintervall von

700–800 °C, darunter wäre sie eventuell monoklin prismatisch, darüber orthorhombisch dipyramidal.

3. Die Erklärung des Effekts durch den beschriebenen Phasenübergang und Ordnungsprozess ist bisher eine rein modellhafte Betrachtung, wenngleich sich dadurch die meisten beschriebenen Phänomene erklären lassen.

8. Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war die Erzeugung makrodefektfreier Einkristalle und deren Charakterisierung. Beide Ziele wurden erreicht.

Kristalle von SGB konnten mit der Czochralski-Methode in verschiedene Richtungen gezüchtet werden, wobei sich eine Orientierung von $[010]$ als optimal erwies. Die Züchtung nach $[010]$ sollte optimiert werden. Dabei ist eine Bewertung der Defektdichte bei unterschiedlichen Züchtungsparametern sinnvoll, um die Güte der verschiedenen erzeugten Kristalle zu bewerten. Die Bewertung der Kristallgüte kann beispielsweise durch Ätzversuche realisiert werden. Zudem kann die Sinterung für die Kristallzüchtung verbessert werden, in dem ein Platintiegel verwendet wird. Die Erweiterung der Züchtungsexperimente auf die von Zhang *et al.* [170] verwendete Orientierung $[120]$ und die Prüfung der Qualität der Kristalle stellen ebenfalls lohnende Ziele dar.

Die Züchtungsart könnte vor allem für die Strukturaufklärung von großer Bedeutung sein. SGB wurde oberhalb seines Phasenübergangs gezüchtet. Um die Tieftemperaturphase direkt auszukristallisieren und zu beschreiben, müsste der Kristall unter 800°C gezüchtet werden, da sich der zweite dilatometrisch festgestellte Effekt und dessen Auswirkungen auf die Struktur vermeiden ließen. Dazu wäre die Fluxmethode oder aber auch eine hydrothermale Züchtung erforderlich. Ein Hinweis, dass auch eine enorm schnelle Abkühlung zum Erfolg führen kann, findet sich in der Arbeit von Bambauer *et al.* [13]. Er wies an $\text{Ca}_3\text{Yb}_2[\text{BO}_3]_4$ einen deutlichen Piezoeffekt nach. Eine solche Abkühlung würde im Falle einer Züchtung nach der Czochralski-Methode zwangsläufig zur Zerstörung einkristallinen Materials führen.

Die Untersuchungen sollten auf weitere Verbindungen der Gruppe ausgeweitet werden. Dabei sollten Kristalle gezüchtet werden, die sich in der Ionengröße der Kationen deutlich unterscheiden (z.B. $\text{Ba}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$), um die Reflexaufspaltung und die damit verbundene Interpretation genauer beschreiben bzw. verbessern zu können. Außerdem sollten Kristalle gezüchtet werden, die einen möglichst geringen Unterschied in der Io-

nengröße der Kationen aufweisen (z. B. $\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$), um so zu prüfen, ob bei diesen Verbindungen die Phasenübergänge ebenfalls festgestellt werden können. Dafür können die Erfahrungen der hier durchgeführten Kristallzüchtungsexperimente genutzt werden. Die angesprochene Erweiterung der Züchtungsmethodik auf das Flux-Verfahren oder eine Hydrothermalsynthese sollte für ein Material mit möglichst hoher Onsettemperatur des zweiten Effekts gewählt werden. Mit einer solchen Verbindung sollten sich diese Züchtungsmethoden eher realisieren lassen. Danach sind Einkristallmessungen, möglichst unter Synchrotronstrahlung, nötig, um die Ergebnisse dieser Arbeit zu bestätigen oder zu erweitern.

Da nur wenige Daten zum Phasendiagramm der Komponenten $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ existieren, sollte eine Vervollständigung des ternären Phasendiagramms erfolgen. Dazu dienen die thermischen Untersuchungen am Sinterpulver als eine Grundlage. Durch diese Untersuchungen können gezielt Temperaturen angefahren werden, bei der eine Mischung der Edukte zur Reaktion gebracht wird, um den Reaktionsweg und die dabei entstehenden Phasen nachzuvollziehen. Dies sollte auf andere Mischungsverhältnisse der genannten Komponenten erweitert werden.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie an Einkristallstücken sollten überprüft werden, vor allem im Hinblick auf die Interpretation der Banden zwischen $3.000\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$. Sind diese durch O-H-Schwingungen verursacht, so könnten thermische Analysen im Zusammenspiel mit der Massenspektrometrie (Untersuchung eventueller gasförmig abgegebener Substanzen während der Aufheizung) hilfreiche Hinweise liefern. Eine Simulation möglicher auftretender Schwingungen würde dies ergänzen. Zudem fehlen bisher grundlegende Daten zur Lichtbrechung und Beschaffenheit der Indikatrix in einkristallinem Material des SGB. Die Lichtbrechung kann mithilfe von Immersionsflüssigkeiten abgeschätzt und mit einem Refraktometer bestimmt werden. Hierzu sollte jedoch zunächst eine genauere Beschreibung der Struktur erfolgen, um eine korrekte, richtungsabhängige Bestimmung der Brechungsindizes durchzuführen.

Zudem sollte eine umfassende Aufklärung der Kristallstruktur und der Natur Phasenübergänge, die sich für alle stabilen Borate dieser Gruppe abzeichnen, folgen. Wie sich gezeigt hat, ist eine fundierte Beschreibung der Phasenübergänge zwischen $800\text{-}1.000\text{ °C}$ noch offen. Daher sollte zunächst Röntgen-Hochtemperaturmessung am Pulver und Einkristall oberhalb des zweiten Effekts (also bei etwa $950\text{-}1.000\text{ °C}$) realisiert

werden. Damit könnten sich Hinweise ergeben, die den zweiten Effekt, bestehend vermutlich aus zwei Phasenübergängen, beschreiben. Um die Frage zu beantworten, ob es sich um einen ferroelektrischen Phasenübergang handelt, sollte eine Messung der Dielektrizitätskonstante über die Temperatur erfolgen. Ein einfacher Aufbau, bei dem eine dünne Probe zweiseitig bedampft und gebondet wird, könnte deutliche Hinweise liefern, je nachdem, ob die Kristalle verzwillingt sind oder nicht. Eine Untersuchung mit elektrischer Impedanzspektroskopie oder anderen lokalanalytischen Untersuchungen (z. B. Transmissionselektronenmikroskopie oder orientierungsabhängige IR- und Raman-Spektroskopie mit polarisiertem Licht) können hilfreich sein, um den Charakter der Struktur sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Mit der Impedanzspektroskopie kann geprüft werden, in wie fern sich die Mischbesetzung tatsächlich ändert und ab welcher Temperatur, ob sich ein Dipolmoment durch Ionenverschiebung erzeugen lässt (z. B. das hoch koordinierte SEE) und es sich bei SGB um ein Ferroelektrikum handelt. Mit der Transmissionselektronenmikroskopie oder auch IR-/Ramanspektroskopie kann geprüft werden, ob die Fehlordnung real oder Ausdruck der Verzerrung oder der angenommenen Verzwillingung der Struktur ist. Außerdem sollte der Einfluss der Temperung auf die Struktur von SGB genauer analysiert werden. Da Röntgenanalysen immer ein Ergebnis über ein gemitteltes Volumen erbringen, können lokale Unterschiede, wie sie möglicherweise durch die Temperung entstehen, nicht charakterisiert werden. Mithilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie an getemperten und ungetemperten Stücken sollten sich Unterschiede analysieren lassen.

Zur Bestätigung und Charakterisierung der verschiedenen mit der Dilatometrie festgestellten Effekte kann eine Wärmekapazitätsmessung in Abhängigkeit der Temperatur erfolgen. Damit lassen sich zusätzliche Aussagen über die Art der Phasenübergänge treffen. An Kristallen, die unterhalb des zweiten Phasenübergangs aus der Lösung oder hydrothermal synthetisiert wurden, könnten entsprechend Untersuchungen zum Ausdehnungsverhalten erfolgen, um diese mit dem der nach der Czochralski-Methode gezüchteten Kristalle zu vergleichen. In gleicher Weise kann das piezoelektrische Verhalten im Vergleich mit nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten Kristallen geprüft werden. Diese Untersuchungen sollten ebenfalls temperaturabhängig erfolgen, da so nachweisbar ist, ob das Material oberhalb des zweiten Effektes zentrosymmetrisch ist und ob

tatsächlich eine Verzwillingung stattfindet. Sollte letzteres der Fall sein, wären die Signalverläufe bei lösungsgezüchteten Kristallen zwischen Aufheizung und Abkühlung deutlich unterschiedlich und eine nochmalige Prüfung würde dazu führen, dass kein piezoelektrischer Effekt feststellbar wäre.

Für die vorgeschlagenen Untersuchungen kann diese Arbeit als wichtige Grundlage genutzt werden. Sie liefert wichtige Erkenntnisse über Züchtung und Spektroskopie von SGB und Ergebnisse zur recht komplexen Struktur des Materials und vermutlich aller weiteren Verbindungen dieser Gruppe.

III Literaturverzeichnis

- [1] Abdullaev, G. K. und Aliev, O. A. „X-ray diffraction analysis of binary borates with the composition $\text{Ln}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Soviet physics / Crystallography* 15 (1971), S. 693–694.
- [2] Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S., Rza-Zade, P. F., Guseinova, S. A. und Dzhaifarov, G. G. „Synthesis and structural study of lithium and holmium double orthoborate crystals“. In: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 22 (1972), S. 3239–3243.
- [3] Abdullaev, G. K. und Mamedov, Kh. S. „Crystal Structure of $\text{Nd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 15. 1 (1974), S. 145–147.
- [4] Abdullaev, G. K. und Mamedov, Kh. S. „Crystal Structure of the binary orthoborate of Erbium and Strontium, $\text{Er}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 17 (1975), S. 166–168.
- [5] Abdullaev, G. K., Mamedov, Kh. S., Amiraslanov, I. R. und Magerramov, A. I. „Crystal structure of lithium praseodymium orthoborate $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 18. 2 (1977), S. 410–413.
- [6] Abdullaev, G. K., Mamedov, Kh. S. und Amirov, S. T. „Crystal structure of $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Soviet physics / Crystallography* 18. 2 (1973), S. 675–676.
- [7] Abdullaev, G. K., Mamedov, Kh. S. und Dzhaifarov, G. G. „Crystal structure of $\text{LaCo}(\text{BO}_2)_5$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 16. 1 (1975), S. 61–65.
- [8] Aidong, J., Fen, C., Qi, L., Zusheng, C. und Yong, Z. „Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate“. In: *Journal of Crystal Growth* 79. 1–3, Part 2 (1986). Proceedings of the Eighth International Conference on Crystal Growth, S. 963–969.

- [9] Aka, G., Benitez, J. M., Le Fol, O., Crochet, P., Kahn Harari, A., Vivien, D., Salin, F., Coquelin, P. u. a. „Gadolinium Calcium Oxoborate GdCOB : A new nonlinear optical crystal and Nd³⁺ doped laser medium“. In: *Technical Digest - European Quantum Electronics Conference* 8-13 (1996), S. 141.
- [10] Aka, G., Kahn-Harari, A., Mougél, F., Vivien, D., Salin, F., Coquelin, P., Colin, P., Pelenc, D. u. a. „Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, Ca₄GdO(BO₃)₃“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 14. 9 (1997), S. 2238–2247.
- [11] Arnold, H., Bertraut, E. F., Billiet, Y., Buerger, M. J., Burzlaff, H., Fischer, W., Gruber, B., Hahn, Th. u. a. „*International Tables for Crystallography*“ Volume A: *Space-group symmetry*. Hrsg. von Hahn, Th. International Union of Crystallography 2006, 2006.
- [12] Azizov, A. V. und Leonyuk, N. I. „The effect of supersaturation and temperature on the rate of growth of YAl₃(BO₃)₄ crystals from molten solution“. In: *Journal of Crystal Growth* 54. 2 (1981), S. 296–298.
- [13] Bambauer, H. U., Khodaverdi, A., Kindermann, B. und Steuhl, H. H. „Synthese und kristallographische Daten von Yb₂Ca₃[BO₃]₄“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 146 (1977), S. 53–60.
- [14] Bambauer, H. U. und Kindermann, B. „Darstellung und kristallographische Daten von Orthoboraten (SE)₂Ca₃[BO₃]₄“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 147 (1978), S. 63–74.
- [15] Bananyarly, S. I. und Kasumova, R. N. „Glass Formation in the BaO–La₂O₃–B₂O₃ System“. In: *Inorganic Materials* 39 (2003), S. 978–980.
- [16] Bardsley, W., Green, G. W., Holliday, C. H. und Hurle, D. T. J. „Automatic control of Czochralski crystal growth“. In: *Journal of Crystal Growth* 16. 3 (1972), S. 277–279.
- [17] Barros, G., Guedes, I., Misoguti, L., Zillo, S. C., Loong, C.-K., Wang, J., Hu, X. und Zhang, H. „Nonlinear refractive index of RECOB (RE = Gd and La) crystals“. In: *Applied Physics B* 94 (2009), S. 221–225.

- [18] Barry, L. T. und Roy, R. „New rare earth-alkaline earth oxide compounds: Predicted compound formation and new families found“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29. 5 (1967), S. 1243–1248.
- [19] Bartwal, K. S., Bhatt, R., Kar, S. und Wadhawan, V. K. „Growth and characterization of PbB_4O_7 single crystals“. In: *Materials Science and Engineering B* 85. 1 (2001), S. 76–79.
- [20] Becker, F.-M., Boortz, G., Dietrich, V., Engelmann, L., Ernst, C., Fanghänel, G., Höhne, H., Lenertat, R. u. a. „*Formeln und Tabellen*“. Bd. 10. paetec Gesellschaft für Bildung und Technik mbH, Berlin, 1996.
- [21] Becker, P. „Borate Materials in Nonlinear Optics“. In: *Advanced Materials* 10. 13 (1998), S. 979–992.
- [22] Bethge, H. und Fröhlich, F. „Über die bei der Kristallzüchtung nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren auftretenden Wachstumsformen und die Herstellung von Alkalihalogenid-Bikristallen“. In: *physica status solidi (b)* 3. 1 (1963), S. 55–65. ISSN: 1521-3951.
- [23] Boros, J. „Elektrische und optische Eigenschaften von Vanadiumpentoxyd- Kristallen“. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 126. 10–12 (1949), S. 721–724.
- [24] Brenier, A., Yoshikawa, A., Lebbou, K., Jouini, A., Aloui-Lebbou, O., Boulon, G. und Fukuda, T. „Growth and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ single crystal“. In: *Journal of Luminescence* 126. 2 (2007), S. 547–550.
- [25] Brixner, L. H. und Babcock, K. „Inorganic single crystals from reaction in fused salts“. In: *Material Research Bulletin* 3. 10 (1968), S. 817–824.
- [26] Bruker. „APEX2“. In: *Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA* (2005).
- [27] Burns, P. C., Grice, J. D. und Hawthorne, F. C. „Borate minerals; I, Polyhedral clusters and fundamental building blocks“. In: *The Canadian Mineralogist* 33. 5 (1995), S. 1131–1151.
- [28] Burns, R. G. „*Mineralogical application of crystal field theory*“. Cambridge University Press, 2. Edition, 1993.

- [29] Cao, J., Wang, J., Fu, P., Guo, F., Yang, Z. und Wu, Y. „Synthesis and characterization of a novel non-linear optical material $\text{LaSrB}_{10}\text{O}_{19}$ “. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 40. 1–4 (2000), S. 97–101.
- [30] Chaminade, J.-P., Viraphong, O. und Miyazawa, S. „One possible mechanism of spiral/footing growth of Cz-grown $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Journal of Crystal Growth* 237–239. Part 1 (2002), S. 864–868.
- [31] Chani, V. I., Shimamura, K., Inoue, K., Fukuda, T. und Sugiyama, K. „Synthesis and search for equilibrium compositions of borates with the huntite structure“. In: *Journal of Crystal Growth* 132. 1–2 (1993), S. 173–178.
- [32] Christ, C.L. und Clark, J. R. „A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates“. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 2 (1977), S. 59–87.
- [33] Cox, J. R., Keszler, D. A. und Huang, J. „The layered Borates $\text{Ba}_3\text{M}(\text{BO}_3)_3$ (M = Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu, and Sc)“. In: *Chemistry of Materials* 6. 11 (1994), S. 2008–2013.
- [34] Czochralski, J. „Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 92 (1917), S. 219–221.
- [35] Darrow, K. K. „Minutes of the Meeting at Oak Ridge, March 16–18, 1950“. In: *Physical Review* 78 (1950), S. 637–647.
- [36] De Vries, A. J., Blasse, G. und Pet, R. J. „Limitations to the use of Pr^{3+} as a sensitizer in luminescent Gd^{3+} compounds“. In: *Materials Research Bulletin* 22. 8 (1987), S. 1141–1150.
- [37] Dieke, G. H. „*Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*“. Interscience Publishers, New York, 1968.
- [38] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. und Puschmann, H. „*OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program“. In: *Journal of Applied Crystallography* 42. 2 (2009), S. 339–341.
- [39] Dolzhenkova, E. F., Baumer, V. N., Tolmachev, A. V. und Yavetsky, R. P. „Cleavage system and slip system in single crystals of $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ (R = Gd, Eu, Y)“. In: *Materials Research Bulletin* 41. 3 (2006), S. 530–535.

- [40] Dzhurinskii, B. F., Tananaev, I. V. und Aliev, O. A. „Synthesis of single crystals of double borates in the system $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$ “. In: *Neorganiceskie Materialy* 4 (1968), S. 1972–1974.
- [41] Dzhurinskii, V. F., Tananaev, I. V. und Aliev, O. A. „Complete isothermal section (1100 °C) of the $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{B}_2\text{O}_3$ system“. In: *Neorganiceskie Materialy* 5. 5 (1969), S. 977–978.
- [42] Emme, Holger. *Dissertation zu: „Synthetische und strukturelle Erweiterung der Borate mittels präparativer Hochdruckchemie“*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [43] Evers, J., Klüfers, P., Staudigl, R. und Stallhofer, P. „Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära“. In: *Angewandte Chemie* 115. 46 (2003), S. 5862–5877.
- [44] Fan, J., Lin, Z., Zhang, L. und Wang, G. „Structure of $\text{GdMg}(\text{B}_2\text{O}_3)_5$ Crystal“. In: *Chinese Journal of Structural Chemistry* 25 (2006), S. 709–713.
- [45] Gao, J. H. und Li, R. K. „Potassium rich rare earth (RE) borates $\text{K}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ “. In: *Solid State Sciences* 10. 1 (2008), S. 26–30.
- [46] Gao, J. H. und Li, R. K. „Preparation, structure and luminescent properties of a new potassium yttrium borate $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Materials Research Bulletin* 43. 4 (2008), S. 882–888.
- [47] Garret, J. D., Iyer, M. N. und Greedan, J. E. „The Czochralski Growth of LiBO_2 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “. In: *Journal of Crystal Growth* 41. 2 (1977), S. 225–227.
- [48] Glocker, R. und Graf, L. „Über die Herstellung von Metalleinkristallen bestimmter Orientierung“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 188 (1930), S. 232–239.
- [49] GmbH, Stoe & Cie. „XArea, Version 1.55 und X-Step Revision 1.07e“. In: *STOE & Cie GmbH* (2009).
- [50] Goldschmidt, V. M. „*Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII: Die Gesetze der Kristallchemie*“. Skrifter Norske Videnskaps – Akademi Oslo, I Math.-Naturvid. Kl., 1926.

- [51] Gomperz, E. v. „Untersuchungen an Einkristalldrähten“. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 8. 1 (1921), S. 184–190.
- [52] Gravereau, P., Chaminade, J.-P., Pechev, S., Nikolov, V., Ivanova, D. und Peshev, P. „ $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$, a new oxyborate in the ternary system Na_2O – La_2O_3 – B_2O_3 : preparation and crystal structure“. In: *Solid State Sciences* 4. 7 (2002), S. 993–998.
- [53] Grüneisen, E. und Goens, E. „Messung an Kristallen aus Zink und Kadmium“. In: *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), S. 506–510.
- [54] Guo, R., Wu, Y., Fu, P. und Jing, F. „Growth and spectroscopic properties of ytterbium-doped lanthanum calcium borate ($\text{Yb}^{3+}:\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$) crystal“. In: *Optics Communications* 244. 1–6 (2005), S. 321–325.
- [55] Haumesser, P.-H., Gaumé, R., Benitez, J.-M., Viana, B., Ferrand, B., Aka, G. und Vivien, D. „Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials“. In: *Journal of Crystal Growth* 233. 1-2 (2001), S. 233–242.
- [56] Haumesser, P.-H., Gaumé, R., Benitez, J.-M., Viana, B., Ferrand, B., Aka, G. und Vivien, D. „Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials“. In: *Journal of Crystal Growth* 233. 1-2 (2001), S. 233–242.
- [57] Hawthorne, F. C., Burns, P. C. und Grice, J. D. „The crystal chemistry of boron“. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 33 (1996), S. 41–115.
- [58] Hoch, M. „Thermodynamics and Phase Diagrams in the Binary Systems Na_2O – SiO_2 , Na_2O – GeO_2 , Na_2O – B_2O_3 , Li_2O – B_2O_3 , CaO – B_2O_3 , SrO – B_2O_3 , and BaO – B_2O_3 “. In: *Journal of Phase Equilibria* 17. 4 (1996), S. 290–301.
- [59] Hong, H. Y.-P. und Dwight, K. „Crystal structure and fluorescence lifetime of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, a promising laser material“. In: *Materials Research Bulletin* 9. 12 (1974), S. 1661–1665.
- [60] Huang, J. H., Chen, Y. J., Gong, X. H., Lin, Y. F., Luo, Z. D. und Huang, Y. D. „Growth, polarized spectral properties, and 1.5–1.6 μm laser operation of $\text{Er}:\text{Yb}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Applied Physics B - Lasers and Optics* 97 (2009), S. 431–437.

- [61] Ilykhin, A. B. und Dzhurinskii, B. F. „Crystal structures of binary oxoborates $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Lu}$) and $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ “. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 38. 6 (1993), S. 847–850.
- [62] Itoh, K., Marumo, F. und Kuwano, Y. „ β -barium borate single crystal grown by a direct Czochralski method“. In: *Journal of Crystal Growth* 106. 4 (1990), S. 728–731.
- [63] Jang, W. K., Ye, Q., Eichenholz, J., Richardson, M. C. und Chai, B. H. T. „Second harmonic generation in Yb doped $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Optics Communications* 155. 4–6 (1998), S. 332–334.
- [64] Jiang, H., Li, D., Zhang, K., Liu, H. und Wang, J. „Optical and thermal properties of nonlinear optical crystal $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Chemical Physics Letters* 372. 5–6 (2003), S. 788–793.
- [65] Jiang, H., Wang, J., Hu, X., Liu, H., Zhang, C., Teng, B. und Li, J. „Growth and optical properties of $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 234. 4 (2002), S. 699–703.
- [66] Jost, K.-H. „*Röntgenbeugung an Kristallen*“. Akademie-Verlag Berlin, 1975, S. 182.
- [67] Jubera, V., Gravereau, P. und Chaminade, J. P. „Crystal structure of the new borate $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$. Comparison with the homologous $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ln}: \text{La}, \text{Nd}$) compounds“. In: *Solid State Sciences* 3. 4 (2001), S. 469–475.
- [68] Kabsch, W. „Automatic processing of rotation diffraction data from crystals of initially unknown symmetry and cell constants“. In: *Journal of Applied Crystallography* 26. 6 (1993), S. 795–800.
- [69] Kennedy, B. J. und Avdee, M. „The Structure of C-type Gd_2O_3 . A Powder Neutron Diffraction Study using Enriched ^{160}Gd “. In: *Australien Journal of Chemistry* 64 (2011), S. 119–121.
- [70] Khamaganova, T. N. „Phase of variable Composition in the system $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Er}(\text{BO}_3)_3$ ($0 \leq x \leq 3$)“. In: *Russian Journal of applied chemistry* 81 (2008), S. 1290–1292.
- [71] Khamaganova, T. N., Kuperman, N. M. und Bazarova, Zh. G. „The Double Borates $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ln}=\text{La-Lu}, \text{Y}$ “. In: *Journal of Solid State Chemistry* 145. 1 (1999), S. 33–36.

- [72] Khamaganova, T. N. und Oshorova, V. K. „ $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Sm}(\text{BO}_3)_3$ Solid Solutions ($0 < x < 3$)“. In: *Russian Journal of Applied Chemistry* 78. 12 (2005), S. 2022–2023.
- [73] Khamaganova, T. N., Trunov, V. K. und Dzhurinskii, B. F. „The crystal structure of calcium samarium oxide borate $\text{Ca}_8\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)_6$ “. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 36. 4 (1991), S. 484–485.
- [74] Khamaganova, T. N., Trunov, V. K., Dzhurinskii, B. F. und Efremov, V. A. „Crystal structures $\text{Ba}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$ (TR= La, Pr)“. In: *Kristallografiya* 35 (1990), S. 856–860.
- [75] Khodaverdi, A. *Diplomarbeit zu: „Synthese und Temperaturverhalten von $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ “*. Universität Münster, 1974.
- [76] Kindermann, B. *Dissertation zu: „Untersuchung über Kristallarten und Gläser in den Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (SE=La, Gd, Yb)“*. Dissertation. Universität Münster, 1974.
- [77] Kindermann, B. „Ein vermutlich mit Burbankit isotypes Lanthancalciumborat“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 146 (1977), S. 67–72.
- [78] Kirfel, A., Morgenroth, W., Paulmann, C. und Phiesel, H. „An Upgraded Mirror Furnace for Single-Crystal Diffractometry with CCD-Area-Detector“. In: *HASYLAB Annual Reports 2003* (2004), S. 569–570.
- [79] Kleber, W., Bautsch, H.-J., Böhm, J. und Kleber, I. „*Einführung in die Kristallographie*“, 17. stark bearbeitete Auflage. Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990, S. 418–419.
- [80] Klimm, D., Bertram, R., Ganschow, S. und Doerschel, J. „Phase Separation in Oxide-Borate Mixed Systems“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 48. 1 (2003), S. 120–123.
- [81] Kouta, H., Kuwano, Y., Ito, K. und Marumo, F. „ β - BaB_2O_4 single crystal growth by Czochralski method. II“. In: *Journal of Crystal Growth* 114. 4 (1991), S. 676–682.
- [82] Kudrjavitcev, D. P., Oseledchik, Yu. S., Prosvirnin, A. L. und Svitanko, N. V. „Growth of a new strontium borate crystal $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ “. In: *Journal of Crystal Growth* 254 (2003), S. 456–460.

- [83] Kuo, T.-W. und Chen, T.-M. „Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} , Ce^{3+} and Tb^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ under UV excitation“. In: *Journal of Luminescence* 130. 3 (2010), S. 483–487.
- [84] Kuroda, R., Mason, S. F. und Rosini, C. „Crystal structure and single-crystal spectra of $\text{Gd}(\text{Eu})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Anisotropic ligand polarization contributions to the $f - f$ transition probabilities in Eu^{III} “. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 77 (1981), S. 2125–2140.
- [85] Kuz'micheva, G. M., Ageev, A. Yu., Rybakov, V. B., Panyutin, V. L., Young, M. Y. und Chizhikov, V. I. „Growth and X-ray Diffraction Study of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: Ce,Er,Yb Crystals“. In: *Inorganic Materials* 37. 10 (2001), S. 1051–1060.
- [86] Li, P.-L., Yang, Z.-P., Wang, Z.-J. und Guo, Q.-L. „Preparation and Luminescence Characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor“. In: *Chinese Physics Letters* 24. 10 (2007), S. 2977–2979.
- [87] Liebertz, J. „Crystal growth from melts of high viscosity“. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization* 6. 4 (1983), S. 361–369.
- [88] Liebertz, J. „Metrik und Raumgruppe von BiB_3O_6 “. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 158 (1981), S. 319.
- [89] Lin, Z., Hu, Z. und Wang, G. „Growth and spectroscopic properties of $\text{Sr}_6\text{NdSc}(\text{BO}_3)_6$ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 253. 1–4 (2003), S. 265–269.
- [90] Lin, Z., Wang, G. und Zhang, L. „Growth and laser properties of Nd^{3+} : $\text{Sr}_6\text{YSc}(\text{BO}_3)_6$ crystal“. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 87 (2007), S. 701–705.
- [91] Lu, Y., Hu, Z., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 249. 1–2 (2003), S. 159–162.
- [92] Lukasiewicz, T. und Majchrowski, A. „Czochralski growth of lithium tetraborate single crystals“. In: *Materials Letters* 11. 8-9 (1991), S. 281–283.
- [93] Ma, P., Chen, J., Hu, Z., Lin, Z. und Wang, G. „Structure of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Materials Research Innovation* 9 (2006), S. 63–64.

- [94] Ma, P., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and optical properties of Yb^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Optical Materials* 29. 11 (2007), S. 1553–1556.
- [95] Maczka, M., Waskowska, A., Majchrowski, A., Kisielewski, J., Szyrski, W. und Hanuza, J. „Crystal structure and lattice dynamics of $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Journal of Solid State Chemistry* 181. 12 (2008), S. 3211–3216.
- [96] Mascetti, J., Fouassier, C. und Hagemuller, P. „Concentration quenching of the Nd^{3+} emission in alkali rare earth borates“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 50. 2 (1983), S. 204–212.
- [97] Mascetti, J., Vlasse, M. und Fouassier, C. „The crystal chemistry of the new rare-earth sodium borates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 39. 3 (1981), S. 288–293.
- [98] Massa, W. „*Kristallstrukturbestimmung*“. Hrsg. von Elschenbroich, C., Hensel, F. und Hopf, H. Bd. 6. aktualisierte Auflage. Vieweg+Teubner, 2009.
- [99] Möckel, R. *Dissertation zu: „Growth and Properties of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals*“. TU Bergakademie Freiberg, 2012.
- [100] Metz, E. P. A., Miller, R. C. und Mazelsky, R. „A Technique for Pulling Single Crystals of Volatile Materials“. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), S. 2016–2017.
- [101] Mill, B. V., Tkachuk, A. M., Belokoneva, E. L., Ershova, G. I., Mironov, D. I. und Razumova, I. K. „Growth, Structure and Intensities of Spectra of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ Crystals ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$)“. In: *Optics and Spectroscopy* 84. 1 (1998), S. 74–81.
- [102] Mill, B. V., Tkachuk, A. M., Belokoneva, E. L., Ershova, G. I., Mironov, D. I. und Razumova, I. K. „Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) crystals“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 275–277 (1998), S. 291–294.
- [103] Mori, Y., Kuroda, I., Nakajima, S., Sasaki, T. und Nakai, S. „New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate“. In: *Applied Physics Letters* 67. 13 (1995), S. 1818–1820.
- [104] Mougél, F., Kahn-Harari, A., Akaa, G. und Pelenc, D. „Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals“. In: *Journal of Materials Chemistry* 8. 7 (1998), S. 1619–1623.

- [105] Nakai, S., Aoi, H., Hayashi, K., Katoh, T. und Watanabe, T. „Solubilities of Boric Acid in Heavy Water“. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 25. 1 (1988), S. 65–71.
- [106] Nakao, H., Nishida, M., Shikida, T., Shimizu, H., Takeda, H. und Shiosaki, T. „Growth and SAW properties of rare-earth calcium oxoborate crystals“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006). Proceedings of Rare Earths’04 in Nara, Japan, Proceedings of Rare Earths’04, S. 582–585.
- [107] Nassau, K. und Van Uitert, L. G. „Preparation of Large Calcium-Tungstate Crystals Containing Paramagnetic Ions for Maser Applications“. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), S. 1508.
- [108] Norrestam, R., Nygren, M. und Bovin, J.-O. „Structural investigation of new Calcium–Rare Earth (R) Oxyborates with the composition $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Chemistry of Materials* 4. 3 (1992), S. 737–743.
- [109] OriginLab, Corporation. „OriginPro 8G SR1“. In: v8.0773 (B773) (2007).
- [110] Oriwol, D. *Masterarbeit zu: „Czochralski-Züchtung und Charakterisierung von $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ -Einkristallen“*. TU Bergakademie Freiberg, 2010.
- [111] Palkina, K. K., Kuznetsov, V. G., Dzhurinskii, B. F. und Moruga, L. G. „X-Ray Diffraction Results and Space Group of the Mixed Borates $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 17 (1972), S. 341–343.
- [112] Palkina, K. K., Kuznetsov, V. G. und Moruga, L. G. „Crystal structure of $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 13. 2 (1972), S. 317–318.
- [113] Palkina, K. K., Kuznetsov, V. G. und Moruga, L. G. „Crystal structure of $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Journal of Structural Chemistry* 14. 6 (1974), S. 988–992.
- [114] Pan, J., Hu, Z., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 260. 3–4 (2004), S. 456–459.
- [115] Pan, J., Lin, Z., Hu, Z., Zhang, L. und Wang, G. „Crystal growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+} : \text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Optical Materials* 28. 3 (2006), S. 250–254.

- [116] Pan, J. und Wang, G. „Growth of Yb³⁺-doped Sr₃Gd(BO₃)₃ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 262. 1–4 (2004), S. 527–530.
- [117] Pan, J., Wu, S. und Wang, G. „Crystal growth and spectral properties of Nd³⁺: Sr₃La(BO₃)₃ crystal“. In: *Optical Materials* 28. 4 (2006), S. 391–394.
- [118] Pan, S., Hu, Z., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and optical properties of Yb³⁺-doped α-Ba₃Y(BO₃)₃ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 263. 1–4 (2004), S. 214–217.
- [119] Pan, S.-K., Wang, G. und Huang, Z.-X. „Synthesis and Structure of Ba₃La₂(BO₃)₄ Crystal“. In: *Chinese Journal of Structural Chemistry* 21. 4 (2002), S. 382–384.
- [120] Paufler, P. „*Physikalische Kristallographie*“. Akademie-Verlag Berlin, 1986.
- [121] Pei, Z., Su, Q., Chui, Y. und Zhang, J. „Investigation on the luminescence properties of Dy³⁺ and Eu³⁺ in M₃Ln₂(BO₃)₄ (M=Ca, Sr, Ba; Ln= La, Gd, Y)“. In: *Materials Research Bulletin* 26. 10 (1991), S. 1059–1065.
- [122] Popova, M. N., Stanislavchuk, T. N., Malkin, B. Z. und Bezmaternykh, L. N. „Optical spectroscopy of PrFe₃(BO₃)₄: Crystal-field and anisotropic Pr-Fe exchange interactions“. In: *Physical Reviews B* 80. 19 (2009), S. 195101–1–195101–13.
- [123] Putnis, A. „*Introduction to Mineral Sciences*“. Cambridge University Press, Cambridge University Press, 1992.
- [124] Reshak, A. H., Auluck, S., Kityk, I. V., Majchrowski, A., Kasprowicz, D., Drozdowski, M., Kisielewski, J., Lukasiewicz, T. u. a. „Photoinduced non-linear optical effects in lanthanum calcium borate single crystals“. In: *Journal of Materials Science* 41. 7 (2006), S. 1927–1932.
- [125] Reuther, C. *Diplomarbeit zu: „Czochralski-Züchtung und Charakterisierung von Calcium-Lanthan-Oxoborat der Form Ca₄LaO(BO₃)₃“*. TU Bergakademie Freiberg, 2008.
- [126] Reuther, C. *Studienarbeit zu: „Synthesebedingungen und Charakterisierung eines polykristallinen Calcium-Seltenerd-Oxoborates der Form Ca₄SEEO(BO₃)₃ als Ausgangssubstanz zur Einkristallzucht nach Czochralski“*. TU Bergakademie Freiberg, 2008.

- [127] Reuther, C., Möckel, R., Hengst, M., Götze, J., Schwarzer, A. und Schmidt, H. „Growth and structure of $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$ “. In: *Journal of Crystal Growth* 320. 1 (2011), S. 90–94.
- [128] Rich. Seifert & Co. „Programm: Seifert Reyflex Analyze Version 2.285“. In: *General Electric Company, Fairfield, Connecticut* (2000).
- [129] Ross, N. L., Zhao, J. und Angel, R. J. „High-pressure structural behavior of GdAlO_3 and GdFeO_3 “. In: *Journal of Steroid Biochemistry* 177 (2004), S. 3768–3775.
- [130] Sanford, J. R. und Wenzel, J. H. „Giant Pulse Laser Action and Pulse Width Narrowing in Neodymium-Doped Borate Glass“. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), S. 3422–3423.
- [131] Sankar, R. „Efficient green luminescence in Tb^{3+} -activated borates, $\text{A}_6\text{MM}'(\text{BO}_3)_6$ “. In: *Optical Materials* 31. 2 (2008), S. 268–275.
- [132] Sastry, B. S. R. und Hummel, F. A. „Studies in Lithium Oxide Systems: V, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ “. In: *Journal of The American Ceramic Society* 42 (1959), S. 216–218.
- [133] Saubat, B., Vlasse, M. und Fouassier, C. „Synthesis and structural study of the new rare earth magnesium borates $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Er}$)“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 34. 3 (1980), S. 271–277.
- [134] Schaffers, K. I., Alekel, T., Thompson, P. D., Cox, J. R. und Keszler, D. A. „New structural class of solid-state oxide“. In: *Journal of the American Chemical Society* 112. 19 (1990), S. 7068–7069.
- [135] Schaffers, K. I., Thompson, P. D., Alekel, T., Cox, J. R. und Keszler, D. A. „STACK Crystal Chemistry“. In: *Chemistry of Materials* 6. 11 (1994), S. 2014–2022.
- [136] Shannon, R. D. „Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides“. In: *Acta Crystallographica A* 32 (1976), S. 751–767.
- [137] Sheldrick, G. M. „A short history of *SHELX*“. In: *Acta Crystallographica Section A* 64. 1 (2008), S. 112–122.

- [138] Shi, R. R., Lin, Z. B., Zhang, L. Z., Wang, G. J., Huang, Y. S. und Wang, G. F. „Growth and spectral characterisation of Er^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{Lu}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Materials Research Innovations* 15. 4 (2011), S. 235–239.
- [139] Shuqing, Z., Chaoen, H. und Hongwu, Z. „Crystal growth and properties of lithium triborate“. In: *Journal of Crystal Growth* 99. 1-4, Part 2 (1990), S. 805–810.
- [140] Strunz, H. und Nickel, E. H. „*Strunz mineralogical tables*“. Schweizbart Verlag Stuttgart, 9. Auflage, Stuttgart, 2001.
- [141] Takeda, H., Nakao, H., Izukawa, S., Shimizu, H., Nishida, T., Okamura, S. und Shiosaki, T. „Growth and piezoelectric properties of $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (R: rare-earth elements) single crystals“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006). Proceedings of Rare Earths’04 in Nara, Japan, Proceedings of Rare Earths’04, S. 474–479.
- [142] Tennyson, C. „*Eine Systematik der Borate auf kristallchemischer Grundlage*“. Technische Universität Berlin, Habilitationsschrift, S. 64–91, 1963.
- [143] Thomas, P. A., Tebbutt, I. J. und Glazer, A. M. „Potassium titanyl phosphate, KTiOPO_4 . I. Experimental investigation of optical gyration, absolute optical chirality and twinning“. In: *Journal of Applied Crystallography* 24 (1991), S. 963–967.
- [144] Thompson, P. D. und Keszler, D. A. „The new strontium scandium borate $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Chemistry of Materials* 1. 3 (1989), S. 292–294.
- [145] Tu, C., Wang, Y., You, Z., Li, J., Zhu, Z. und Wu, B.C. „Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}^{3+}$ laser crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 265. 1–2 (2004), S. 154–158.
- [146] Tu, C., Wang, Y., You, Z., Li, J., Zhu, Z. und Wu, B.C. „The growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ laser crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 260. 3–4 (2004), S. 410–413.
- [147] Vivien, D., Aka, G., Kahn-Harari, A., Aron, A., Mougél, F., Bénitez, J.-M., Ferland, B., Klein, R. u. a. „Crystal growth and optical properties of rare earth calcium oxoborates“. In: *Journal of Crystal Growth* 237–239. Part 1 (2002), S. 621–628.

- [148] Wang, J., Fu, P. und Wu, Y. „Top-seeded growth and morphology of $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 235. 1–4 (2002), S. 5–7.
- [149] Wei, B., Hu, Z., Lin, Z., Zhang, L. und Wang, G. „Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 273. 1–2 (2004), S. 190–194.
- [150] Wei, B., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped $\text{Ca}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{La}$) crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 295. 2 (2006), S. 241–245.
- [151] Wei, B., Lin, Z., Zhang, L. und Wang, G. „Growth and spectroscopic characterization of $\text{Er}^{3+}:\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007), S. 2792–2796.
- [152] Wei, Y., Tu, C., Jia, G., You, Z., Wang, H., Yang, F., Lu, X., Li, J. u. a. „Spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Solid State Communications* 140. 5 (2006), S. 230–235.
- [153] Weir, C. E. und Schroeder, R. A. „Infrared spectra of the crystalline inorganic borates“. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry* 68. A(5) (1964), S. 465–487.
- [154] Wieder, H. H., Clawson, A. R. und Parkerson, C. R. „Ferroelectric and Pyroelectric Properties of Mineral and Synthetic Colemanite“. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), S. 1720–1725.
- [155] Wilke, K.-Th., Bohm, J., Görnert, P., Jurisch, M., Ritschel, M., Rudolph, P. und Schröder, W. „*Kristallzüchtung*“. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988.
- [156] Wu, Y., Fu, P., Zheng, F., Wan, S. und Guan, X. „Growth of a nonlinear optical crystal $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB)“. In: *Optical Materials* 23. 1-2 (2003). Proceedings of the 8th International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM 2002, S. 373–375.
- [157] Wu, Y., Liu, J., Fu, P., Wang, J., Zhou, H., Wang, G. und Chen, C. „A New Lanthanum and Calcium Borate $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ “. In: *Chemistry of Materials* 13. 3 (2001), S. 753–755.

- [158] Xia, H.-R., Jiang, H.-D., Guo, M., Wang, J.-Y., Wei, J.-Q., Hu, X.-B. und Liu, Y.-G. „Absorption and emission properties of erbium calcium oxyborate crystals“. In: *Optics Communications* 188. 1–4 (2001), S. 233–238.
- [159] Xu, X. W., Chong, T. C., Zhang, G. Y., Cheng, S. D., Li, M. H. und Phua, C. C. „Growth and optical properties of a new nonlinear optical lanthanum calcium borate crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 237–239. Part 1 (2002), S. 649–653.
- [160] Yan, J. F. und Hong, H. Y.-P. „Crystal structure of a new mini-laser material, $\text{Nd}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Materials Research Bulletin* 22. 10 (1987), S. 1347–1353.
- [161] Ye, Q. und Chai, B. H. T. „Crystal growth of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ and its orientation“. In: *Journal of Crystal Growth* 197. 1–2 (1999), S. 228–235.
- [162] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. und Chen, C. „A new sodium samarium borate $\text{Na}_3\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63. 1 (2002), S. 145–149.
- [163] Zhang, H. J., Meng, X. L., Zhu, L., Wang, C. Q., Cheng, R. P., Yu, W. T., Zhang, S. J., Sun, L. K. u. a. „Growth and laser properties of $\text{Nd}:\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ crystal“. In: *Optics Communications* 160. 4–6 (1999), S. 273–276.
- [164] Zhang, R. und Wang, X. „Preparation and luminescent characteristics of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ (RE = Y, La, Gd) phosphors for white LED“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509. 4 (2011), S. 1197–1200.
- [165] Zhang, S., Yang, H., Cheng, Z., Liu, X. und Chen, H. „Crystal growth, thermal and optical properties of $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 208. 1–4 (2000), S. 482–486.
- [166] Zhang, Y., Chen, X. L., Liang, J. K., Cao, Y. G. und Xu, T. „Phase relations in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 315. 1–2 (2001), S. 198–202.
- [167] Zhang, Y. und Li, Y. „Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 384. 1–2 (2004), S. 88–92.
- [168] Zhang, Y., Liang, J. K., Chen, X. L., He, M. und Xu, T. „A structural study of $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 327. 1–2 (2001), S. 96–99.

- [169] Zhang, Y., Lin, Z., Hu, Z. und Wang, G. „Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177. 9 (2004), S. 3183–3186.
- [170] Zhang, Y., Lin, Z., Zhang, L. und Wang, G. „Growth and optical properties of Yb^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal“. In: *Optical Materials* 29. 5 (2007), S. 543–546.
- [171] Zhang, Y. und Wang, G. „Spectroscopic properties of $\text{Nd}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ “. In: *physica status solidi (a)* 209. 6 (2012), S. 1128–1133.
- [172] Zhang, Y., Wang, G.-F., Lin, Z.-B. und Hu, Z.-S. „Optical Parameters of Nd^{3+} Ion in $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ Crystal“. In: *Journal of Inorganic Materials* 25. 10 (2010), S. 1–5.
- [173] Zhang, Y., Wang, G.-F., Lin, Z.-B. und Zhang, L.-Z. „Growth and Spectroscopic Properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ Crystal“. In: *Chinese Journal of Structural Chemistry* 29. 7 (2010), S. 1039–1042.
- [174] Zhao, D., Hu, Z., Lin, Z. und Wang, G. „Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal“. In: *Journal of Crystal Growth* 277. 1–4 (2005), S. 401–405.
- [175] Zhao, D. und Wang, G. „Growth and spectroscopic characterization of $\text{Er}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal“. In: *Journal of Luminescence* 130. 3 (2010), S. 424–428.
- [176] Zhou, J., Zhong, Z., Xu, J., Luo, J., Hua, W. und Fan, S. „Bridgman growth and characterization of nonlinear optical single crystals $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ “. In: *Materials Science and Engineering B* 97. 3 (2003), S. 283–287.
- [177] Zhou, T. und Ye, N. „Redetermination of tricalcium trilanthanum penta-kis(orthoborate) from single-crystal data“. In: *Acta Crystallographica Section E* 64. 6 (2008), S. i37.
- [178] Zhu, Z., Tu, C., Li, J. und Wu, B. C. „Crystal growth and spectroscopic characterizations of pure and Nd^{3+} -doped $\text{Cd}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 263. 1–4 (2004), S. 291–295.

IV Tabellenverzeichnis

3.1. Sinter- und Züchtungsbedingungen, Literaturwerte	30
4.1. Messparameter der STA am Pulvergemisch $3\text{SrCO}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und am phasenreinen $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	36
4.2. Proben zur Dilatometrie	37
5.1. Sinterergebnisse von SGB	44
5.2. Ergebnisse einer STA an $3\text{SrCO}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	46
5.3. Allgemeine Wachstumsbedingungen für SGB nach dem Czochralski-Ver- fahren	48
5.4. Angabe der Wachstumsrichtungen der Kristalle SGB1–SGB17	64
5.5. Orientierungsmessungen an Facetten/Rücken	65
6.1. Statistische Größen der Mikro-RFA-Messwertreihen	77
6.2. Technische sowie physikalische Ausdehnungskoeffizienten α_{ii} und Extre- malwerte der 1. und 2. Ableitung an SGB	83
6.3. Gitterkonstanten der primitiven Elementarzelle des SGB für Raumgrup- pen $Pnam$ und $Pna2_1$	86
6.4. Atompositionen und isotrope Auslenkungsfaktoren von SGB	91
6.5. Abstände zwischen Sr/Gd und O	91
6.6. Gitterkonstanten der primitiven Elementarzelle des SGB für Raumgrup- pen $Pnam$	93
6.7. Restelektronendichte der Positionsfehlordnung bei RT und 700 °C	95
6.8. Mischbesetzung der Positionen Sr/Gd in Abhängigkeit der Temperatur	95
7.1. UV-VIS – Zuordnung der Elektronenübergänge für Gd^{3+}	103
7.2. IR – Zuordnung der Banden am KBr-Pressling von SGB	105

7.3. Ausgewählte isotrope Temperaturfaktoren und deren Atompositionen in EA ₃ SEE ₂ [BO ₃] ₄ -Verbindungen	110
A.1. Atomkoordinaten der Verbindung Ba ₃ Yb[BO ₃] ₃ , Raumgruppe P6 ₃ cm . . .	145
A.2. Atomkoordinaten der Verbindung Sr ₃ Y[BO ₃] ₃ , R $\bar{3}$	146
A.3. Atomkoordinaten der Verbindung Sr ₃ Pr ₂ [BO ₃] ₄ , Raumgruppe P2 ₁ cn . . .	146
A.4. Atomkoordinaten der Verbindung Ba ₃ La ₂ [BO ₃] ₄ , Raumgruppe Pnma . . .	147
A.5. Atomkoordinaten der Verbindung Ca ₃ La ₃ [BO ₃] ₅ , Raumgruppe P6 ₃ mc . . .	148
A.6. Atomkoordinaten der Verbindung La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉ , Raumgruppe C ₁ 2 ₁ . . .	148
A.7. Atomkoordinaten der Verbindung Ca ₄ La[O (BO ₃) ₃], Raumgruppe C ₁ m . . .	149
A.8. Ausgewählte Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen	150
A.9. Versuchsparameter und Abbildungen zu den Züchtungsversuchen	151
A.10. Verwendete Chemikalien und deren Reinheitsgrad	154
A.11. Sinterablauf zu SGB	154
A.12. Orientierungsmessung an angeschliffenen Kristallstücken	155
A.13. Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren der Verbindung SGB bei ca. 700 °C	157
A.14. Anisotrope Temperaturfaktoren der Verbindung SGB für RT und 700 °C . . .	157
A.15. Wichtige interatomare Abstände und Winkel der Verbindung SGB, RT . . .	159
A.16. Wichtige interatomare Abstände und Winkel der Verbindung SGB, 700 °C . . .	160

V Abbildungsverzeichnis

2.1. EA-SEE-Doppelborate, Verhältnis zwischen EA- und SEE-Gehalt in Abhängigkeit von der Ionengröße und der Koordinationszahl	5
2.2. Struktur des hexagonalen Typs des $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$	7
2.3. Struktur des trigonal rhomboedrischen Typs des $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$	8
2.4. Projektion der $\text{Sr}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ -Struktur auf die um 10° geneigte \vec{a} - \vec{b} -Ebene	9
2.5. Projektion der $\text{Ba}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$ -Struktur auf die \vec{a} - \vec{b} -Ebene	11
2.6. Struktur des $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$, Projektion auf die \vec{a} - \vec{b} -Ebene	14
2.7. Projektion der $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ -Struktur, \vec{a} - \vec{c} -Ebene	15
2.8. Projektion der Elementarzelle des $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$ auf die leicht gekippte \vec{a} - \vec{b} -Ebene	17
2.9. Ternäres Phasendiagramm der Komponenten Ho_2O_3 - B_2O_3 - SrO nach Dz- hurinskii <i>et al.</i> [40]	19
3.1. Überblick über die Vielfalt von Boraten in den Systemen $\text{A}^+/\text{EA}^{2+}/(\text{SEE}/\text{C}/\text{X})_x^{3+}\text{O}_y$ - SEE_2O_3 - B_2O_3	27
4.1. Anlage Oxypuller 05-03 von Cyberstar zur Kristallzüchtung nach Czochral- ski	33
4.2. Druckluftmühle zur Herstellung kugelförmiger Einkristalle	40
4.3. Schematische Darstellung der Brechung von Licht (Strahlungswärme) an der Oberfläche der Markröhrchen aus Kieselglas	42
5.1. Vergleich der Sinterergebnisse von R2-2, R2-4 und R2-5 mit RK2.SGB3MC	44
5.2. STA-Plot einer dem SGB entsprechend stöchiometrischen Mischung der Edukte	46
5.3. Unterer Zylinder- und Fußbereich des Kristalls SGB12, Aufwuchs, Den- driten, Facetten, Risse	52

5.4. Skizze der Rückenlage an Kristallen mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung	53
5.5. Foto der Facette am Fuß von SGB3, Fremdphase in Fußspitze	53
5.6. Abbildung/Skizzierung der Rückenlage an den Kristallen SGB4–9	54
5.7. Defekte an Kristallen SGB4–SGB9	55
5.8. Facette tangential zu Rücken R6, SGB7	56
5.9. Skizze der Rückenlage an Kristallen mit $\langle 101 \rangle$	57
5.10. SGB11, Facettenfläche anstelle von Rücken R6	57
5.11. Skizze der Rückenlage an Kristallen mit $\langle 010 \rangle$ -Orientierung	59
5.12. Detaildarstellungen von Rücken R2/R2', SGB12/SGB13, sowie Facetten am Fuß von SGB12	60
5.13. Skizze der Rückenlage an Kristallen mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung	61
5.14. SGB15, Facette am Kristallfuß	61
5.15. Röntgendiffraktogramm des Fußes von Kristall SGB15	63
6.1. UV-VIS-Transmissionsspektrum von SGB	68
6.2. IR-Transmissionsspektrum	68
6.3. IR-Absorptionsspektrum, Pulverprobe von SGB10	69
6.4. SE- und BSE-Bild eines tropfenförmigen Einschlusses in SGB4	71
6.5. Darstellung Morphologie und Anordnung der Einschlüsse des Typs 3 im Schliff SGB4_5, SE-Bilder außer 6.5b	73
6.5. Morphologie und Anordnung der Einschlüsse des Typs 3 in SGB	74
6.6. Darstellung verquickter Einschlüsse des Typs 3 und 4 im Schliff SGB4_5	75
6.7. Gd/Sr-Signalverhältnis laut Mikro-RFA-Messung	76
6.8. DTA-Plot von SGB, Bestimmung Schmelzverhalten	79
6.9. Dilatationskurven bestimmt an entsprechenden Schnitten von SGB12, SGB14, SGB15, Heizgeschwindigkeit 5 Kmin^{-1}	80
6.10. Ausdehnungs-Zeit-Temperatur-Kurven von SGB	81
6.10. Ausdehnungs-Zeit-Temperatur-Kurven von SGB Fortsetzung	82
6.11. Dilatationskurve in \vec{c} , SGB, getempert und ungetempert	85
6.12. Peakaufspaltung bei SGB, beobachtet unter Synchrotronstrahlung	87
6.13. hk0-Ebene einer Synchrotron-Messung an SGB sowie markierte theore- tisch ausgelöschte Reflexe	88

6.14. Ausschnitt der Struktur von SGB mit Positionsfehlordnung, Raumgruppe $Pnam$	89
6.15. Abstandsdiagramm zwischen der Position Sr/Gd2 und O für die zentrische Strukturlösung für SGB	92
6.16. Polyederdarstellung der Struktur des SGB, Raumgruppe $Pnam$	92
6.17. Sr/Gd-Polyederverknüpfung von SGB in \vec{c} -Richtung	93
6.18. Reflexaufspaltung an Einzelreflexen der Verbindung SGB, beobachtet unter Synchrotronstrahlung bei 500 und 700 °C	94
7.1. Ausschnitt UV-VIS-Transmissionsspektrum, \vec{c} -Richtung	103
7.2. Vergleich zwischen Pulverdaten der Probe RK2_SGB3MC und der Strukturlösung von SGB bei Raumtemperatur	107
A.1. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-1	161
A.2. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-2	161
A.3. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-3	162
A.4. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-4	162
A.5. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-5	163
A.6. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-6	163
A.7. Röntgendiffraktogramm der Probe R2-7	164
A.8. Röntgendiffraktogramm der Probe RK2_SGB3MC	164
A.9. Röntgendiffraktogramm der Probe RT2.1	165
A.10. Röntgendiffraktogramm der Probe RT2.2	165
A.11. Diffraktogramme der Facetten am Kristall SGB7	166
A.12. Diffraktogramme der Facetten am Kristall SGB11	166
A.13. Diffraktogramme der angeschliffenen Tangentialebenen der Rücken am Kristall SGB12	167
A.12. Mikroskopieaufnahmen der Dünnschliffe SGB4.4 und SGB4.5 des Kristalls SGB4	169

VI. Abkürzungsverzeichnis

α	Ausdehnungskoeffizient
${}^2\alpha(\vec{n})$	Ausdehnungstensor
$\vec{n}_{[uvw]}$	Ausdehnungsrichtung im kristallographischen Sinn
\varnothing	Durchmesser
B	Debye-Waller Faktor (isotroper Temperaturfaktor)
BSE	Rückstreuelektronen
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DDTA	Ableitung des differential-thermoanalytischen Signals
DTA	Differential-Thermo-Analyse
DTG	Ableitung des thermogravimetrischen Signals
EA	Erdalkalielement
EBSD	„Electron-Back-Scatter-Diffracton“ – Elektronenbeugungsmethode, verwendet in Rasterelektronenmikroskopen
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung
FBB	Fundamental Building Blocks
HASYLAB	Hamburger Synchrotron-Labor
HT	Hochtemperatur
IR	infrarotes Lichtspektrum

R-Wert	konventioneller R-Wert, mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Strukturamplitude
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse
RT	Raumtemperatur
wR-Wert	gewichteter R-Wert, beinhaltet minimalisierte Fehlerquadratsumme
SE	Sekundärelektronen
SEE	Seltenerdelement
SGB	$\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$
SHG	Second Harmonic Generation, spezieller Effekt der nichtlinearen Optik bei Verwendung eines Lasers
SOF	„Substitution and occupation factor“ oder Substitutions- und Besetzungsfaktor
STA	Simultane Thermische Analyse
TG	Thermo-Gravimetrie
UV	ultraviolettes Lichtspektrum
VIS	sichtbares Lichtspektrum
XRD	Röntgendiffraktometrie
(hkl)	Koordinatentripel einer kristallographischen Ebene
[uvw]	Koordinatentripel einer kristallographischen Achse
Θ-Winkel	Winkel des einfallenden Röntgenstrahls zwischen Röntgenröhre – Probenoberfläche – Detektor

A. Anhang

A.1. Tabellen

A.1.1. Strukturen

Die Verbindung $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$

Tab. A.1.: Atomkoordinaten der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$ als Beispiel für die $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ -Strukturvariante der Raumgruppe $P6_3cm$, nach Khamaganova *et al.* [71]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
Yb1	2a	0	0	0
Yb1	4b	0,6667	0,3333	0,9961
Ba1	2a	0	0	0,2182
Ba2	4b	0,6667	0,3333	0,2694
Ba3	6c	0,3429	0,3429	0,1270
Ba4	6c	0,3227	0,3227	0,3692
B1	6c	0,341	0,341	0,575
B2	6c	0,345	0,345	0,746
B3	6c	0,332	0,332	0,922
O1	6c	0,187	0,187	0,584
O2	12d	0,328	0,478	0,574
O3	12d	0,185	0,336	0,746
O4	6c	0,483	0,483	0,747
O5	12d	0,338	0,476	0,921
O6	6c	0,196	0,196	0,932
$a_0=0,9411 \text{ nm}$, $c_0=1,7481 \text{ nm}$, RG-Nr.=185				

Tab. A.2.: Atomkoordinaten der Verbindung $\text{Sr}_3\text{Y}[\text{BO}_3]_3$ als Beispiel für die $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$ -Strukturvariante der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$, nach Maczka *et al.* [95]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
Y1	3a	0	0	0
Y2	3b	0	0	0,5
Sr1	18f	0,1205	0,3718	0,0233
B1	18f	0,1520	0,2018	0,2485
O1	18f	0,0539	0,1808	0,1619
O2	18f	0,2658	0,2487	0,1982
O3	18f	0,1284	0,1784	0,3911
$a_0=1,2527 \text{ nm}$, $c_0=0,9280 \text{ nm}$, RG-Nr.=148				

Die Verbindung $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$

Tab. A.3.: Atomkoordinaten der Verbindung $\text{Sr}_3\text{Pr}_2[\text{BO}_3]_4$ als Beispiel für die $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$ -Strukturvariante der Raumgruppe $\text{P}2_1\text{cn}$, nach Palkina *et al.* [113]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
Pr1	4a	0,547	0,034	0,18
Pr2	4a	0,388	0,168	0,475
Sr1	4a	0,174	0,154	0,185
Sr2	4a	0,721	0,186	0,486
Sr3	4a	0,928	0,158	0,191
B1	4a	0,271	0,042	0,827
B2	4a	0,837	0,042	0,827
B3	4a	0,543	0,134	0,802
B4	4a	0,05	0,134	0,518
O1	4a	0,414	0,056	0,093
O2	4a	0,846	0,193	0,921
O3	4a	0,287	0,005	0,27
O4	4a	0,701	0,061	0,121
O5	4a	0,263	0,201	0,871
O6	4a	0,816	0,984	0,331

Fortsetzung Tabelle A.3

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
O7	4a	0,028	0	0,156
O8	4a	0,484	0,221	0,706
O9	4a	0,612	0,13	0,748
O10	4a	0,97	0,065	0,52
O11	4a	0,126	0,055	0,589
O12	4a	0,048	0,234	0,897
a ₀ =1,845 nm, b ₀ =0,881, c ₀ =0,738, RG-Nr.=33				

Tab. A.4.: Atomkoordinaten der Verbindung Ba₃La₂[BO₃]₄ als Beispiel für die EA₃SEE₂[BO₃]₄-Strukturvariante der Raumgruppe *Pnma*, nach Pan *et al.* [119]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
La1	8d	0,4793	0,4165	0,6780
Ba1	8d	0,3167	0,3742	0,1511
Ba2	4c	0,1875	0,25	0,5334
B1	8d	0,1751	0,4570	0,4529
B2	4c	0,5110	0,25	0,3680
B3	4c	0,2863	0,25	0,8564
O1	8d	0,2959	0,5114	0,4884
O2	8d	0,1247	0,4000	0,5441
O3	8d	0,1038	0,4570	0,3122
O4	8d	0,4570	0,3208	0,4242
O5	4c	0,6164	0,25	0,2421
O6	8d	0,2442	0,1825	0,7868
O7	4c	0,3630	0,25	0,9897
a ₀ =0,7731 nm, b ₀ =1,7043 nm, c ₀ =0,9019, RG-Nr.=62				

Die Verbindung $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$

Tab. A.5.: Atomkoordinaten der Verbindung $\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$ als Beispiel für die $\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$ -Struktur, Raumgruppe $P6_3mc$, nach Zhou *et al.* [177]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
La1	6c	0,1560	0,8439	0,0822
Ca1	6c	0,4733	0,5266	0,7626
B1	6c	0,1989	0,8011	0,5473
B2	2a	0	0	0,2435
B3	2b	0,6667	0,3333	0,598
O1	12d	0,6272	0,9278	0,4462
O2	6c	0,0753	0,9246	0,7399
O3	6c	0,5905	0,4094	0,5984
O4	6c	0,2265	0,7734	0,7443
a ₀ =1,0530 nm, c ₀ =0,6398, RG-Nr.=186				

Die Verbindung $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$

Tab. A.6.: Atomkoordinaten der Verbindung $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ als Beispiel für die $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$ -Struktur, Raumgruppe C_{121} , nach Wu *et al.* [157]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
La1	6c	0,1560	0,8439	0,0822
La1	4c	0,624	0	0,1405
Ca1	2b	0	0,8145	0,5
B1	4c	0,4326	0,1919	0,1249
B2	4c	0,9603	0,3219	0,1608
B3	4c	0,3272	0,5116	0,2072
B4	4c	0,1142	0,5594	0,2688
B5	4c	0,2327	0,0212	0,5289
O6	2a	0	0,7650	0
O7	4c	0,3884	0,9769	0,1124
O8	4c	0,3218	0,3112	0,1359
O9	4c	0,9286	0,1234	0,1319
O10	4c	0,2158	0,6255	0,1790

Fortsetzung Tabelle A.6

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
O11	4c	0,0722	0,3528	0,2213
O12	4c	0,0157	0,7095	0,2537
O13	4c	0,1939	0,9996	0,3903
O14	4c	0,8518	0,5536	0,5732
O15	4c	0,1456	0,9992	0,6372
$a_0=1,1043$ nm, $b_0=0,6563$ nm, $c_0=0,9129$, $\beta=91,47$, RG-Nr.=5				

Die Verbindung $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}[(\text{BO}_3)_3]$ **Tab. A.7.:** Atomkoordinaten der Verbindung $\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}[(\text{BO}_3)_3]$ als Beispiel für die $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}[(\text{BO}_3)_3]$ -Struktur, Raumgruppe C_1m , nach Reuther *et al.* [127]

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z
La1	2a	-0.00028(2)	0	-0.00509(2)
Ca1	4b	0.14685(10)	0.38620(5)	0.3300(3)
Ca2	4b	0.27111(10)	0.18010(5)	0.6614(2)
B1	2a	0.3877(8)	0	0.7077(17)
B2	4b	0.9582(6)	0.1957(3)	0.0856(13)
O1	2a	0.8227(6)	0	0.4100(14)
O2	4b	0.4728(4)	0.0745(2)	0.7543(9)
O3	4b	0.3055(4)	0.3301(2)	0.8886(9)
O4	4b	0.0988(4)	0.1479(3)	0.0887(9)
O5	4b	0.9691(5)	0.2704(3)	0.2737(13)
O6	2a	0.2170(6)	0	0.6076(16)
$a_0=0,8171$ nm, $b_0=1,6084$ nm, $c_0=0,3628$, $\beta=101,35$, RG-Nr.=8				




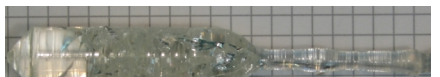
A.1.2. Schmelzpunkte einiger Verbindungen

Tab. A.8.: Ausgewählte Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen der Verbindungsgruppen $\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$, $\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$, $\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$, $\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$ und $\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$

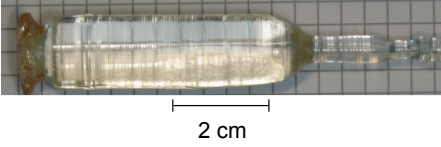
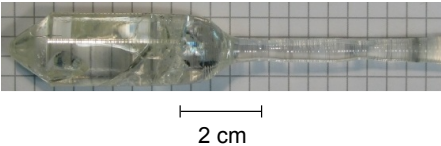
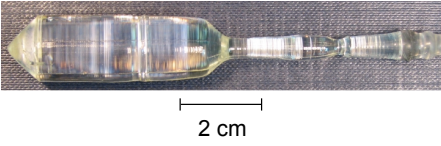
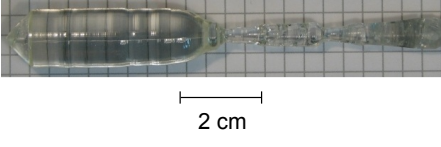
Verbindung	Schmelzcharakter	Schmelztemperatur / Zersetzungstemperatur [°C]	Zitat
$\text{EA}_3\text{SEE}[\text{BO}_3]_3$			
$\text{Sr}_3\text{Sc}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.262	[144]
$\text{Sr}_3\text{Y}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.400	[174]
$\text{Sr}_3\text{La}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.253	[117]
$\text{Ca}_3\text{Gd}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.253,8	[116]
$\text{Ba}_3\text{Sc}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.200	[33]
$\text{Ba}_3\text{Y}[\text{BO}_3]_3$	kongruent, Festphasenübergang	1.265	[118]
$\text{Ba}_3\text{Lu}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.257	[33]
$\text{Ba}_3\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.216	[33]
$\text{Ba}_3\text{Tm}[\text{BO}_3]_3$	kongruent	1.218	[33]
$\text{EA}_3\text{SEE}_2[\text{BO}_3]_4$			
$\text{Ca}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.350	[149]
$\text{Ca}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.425	[101]
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.409	[55]
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.275	[13]
$\text{Sr}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.313	[169]
$\text{Sr}_3\text{La}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.337,5	[115]
$\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.450	[170]
$\text{Ba}_3\text{Y}_2[\text{BO}_3]_4$	kongruent	1.222	[94]
$\text{EA}_3\text{SEE}_3[\text{BO}_3]_5$			
$\text{Ca}_3\text{La}_3[\text{BO}_3]_5$	inkongruent	1.135	[77]
$\text{SEE}_2\text{EAB}_{10}\text{O}_{19}$			
$\text{CaLa}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19}$	inkongruent	1.047	[156]
$\text{Ca}_4\text{SEE}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$			
$\text{Ca}_4\text{Y}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$	kongruent / inkongruent	1.510 / 1.498	[80, 147]
$\text{Ca}_4\text{La}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$	kongruent	1.410	[127]
$\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$	kongruent	1.480	[147]
$\text{Ca}_4\text{Sm}[\text{O}](\text{BO}_3)_3$	kongruent	1.397	[165]

A.1.3. Methodik – Parameter von Geräten und Versuchen

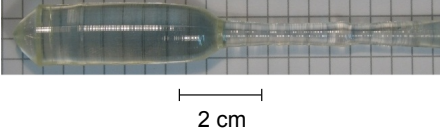
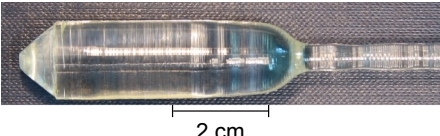
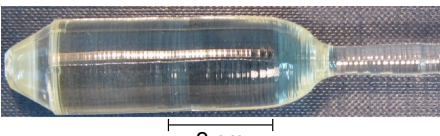
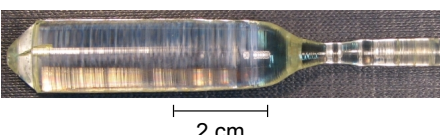
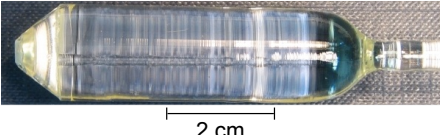
Tab. A.9.: Versuchsparameter und Abbildung der Kristalle der Züchtungsversuche zu SGB, der Versuchsname setzt sich aus SGB und dem Züchtungsversuch zusammen. Alle Versuche wurden mit 5 mm Halsdurchmesser, 1–1,5 mm Translation, 4 Umin⁻¹ und unter N₂-Atmosphäre gezüchtet.

Versuch	Parameter		Abbildung
SGB1–	Keim:	Pt/Rh,	 2 cm Kristall SGB2
SGB3		SGB1	
	Kristallorientierung	$\langle 111 \rangle$	
	Halslänge [mm]	50	
	Öffnungswinkel [°]	45/60/90	
	Ø Zylinder [mm]	12-15	
	Zylinderlänge [mm]	50	
	Endgewicht [g]	–/37,5/57,5	
SGB4	Keim:	Pt/Rh	 2 cm
	Kristallorientierung	$\sim \langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	30	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	15	
	Zylinderlänge [mm]	50	
	Endgewicht [g]	52,9	
SGB5	Keim:	SGB4	 2 cm
	Kristallorientierung	$\sim \langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	35	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	15	
	Zylinderlänge [mm]	40	
	Endgewicht [g]	53,2	
SGB6	Keim:	SGB4	 2 cm
	Kristallorientierung	$\sim \langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	40	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	15	
	Zylinderlänge [mm]	40	
	Endgewicht [g]	54,2	

Fortsetzung Tabelle A.9

Versuch	Parameter		Abbildung
SGB7	Keim:	SGB4	
	Kristallorientierung	$\sim\langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	40	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	15	
	Zylinderlänge [mm]	40	
	Endgewicht [g]	54,9	
SGB8	Keim:	SGB7	
	Kristallorientierung	$\sim\langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	50	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	18	
	Zylinderlänge [mm]	40	
	Endgewicht [g]	64,6	
SGB9	Keim:	SGB7	
	Kristallorientierung	$\sim\langle 208 \rangle$	
	Halslänge [mm]	40	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder	15	
	Zylinderlänge	40	
	Endgewicht [g]	50,8	
SGB10-	Keim:	SGB8	
SGB11	Kristallorientierung	$\langle 101 \rangle$	
	(hkl)		
	Halslänge [mm]	50	
	Öffnungswinkel [°]	90	
	Ø Zylinder [mm]	15	
	Zylinderlänge [mm]	40–45	
	Endgewicht [g]	46,3/–	Kristall SGB10

Fortsetzung Tabelle A.9

Versuch	Parameter	Abbildung
SGB12	Keim: SGB10	
	Kristallorientierung $\langle 010 \rangle$	
	Halslänge [mm] 50	
	Öffnungswinkel [°] 90	
	Ø Zylinder [mm] 15	
	Zylinderlänge [mm] 40	
	Endgewicht [g] 45,8	
SGB13	Keim: SGB12	
	Kristallorientierung $\langle 010 \rangle$	
	Halslänge [mm] 40	
	Öffnungswinkel [°] 90	
	Ø Zylinder [mm] 15	
	Zylinderlänge [mm] 45	
	Endgewicht [g] 57,3	
SGB14	Keim: SGB12	
	Kristallorientierung $\langle 010 \rangle$	
	Halslänge [mm] 45	
	Öffnungswinkel [°] 90	
	Ø Zylinder [mm] 18	
	Zylinderlänge [mm] 45	
	Endgewicht [g] 70,3	
SGB15	Keim: SGB12	
	Kristallorientierung $\langle 001 \rangle$	
	Halslänge [mm] 45	
	Öffnungswinkel [°] 90	
	Ø Zylinder [mm] 15	
	Zylinderlänge [mm] 50	
	Endgewicht [g] 54,2	
SGB16- SGB17	Keim: SGB12	
	Kristallorientierung $\langle 010 \rangle$	
	Halslänge [mm] 50	
	Öffnungswinkel [°] 90	
	Ø Zylinder [mm] 18	
	Zylinderlänge [mm] 50	
	Endgewicht [g] -/75,3	
		Kristall SGB17

A.1.4. Sinterung

Tab. A.10.: Verwendete Chemikalien und deren Reinheitsgrad

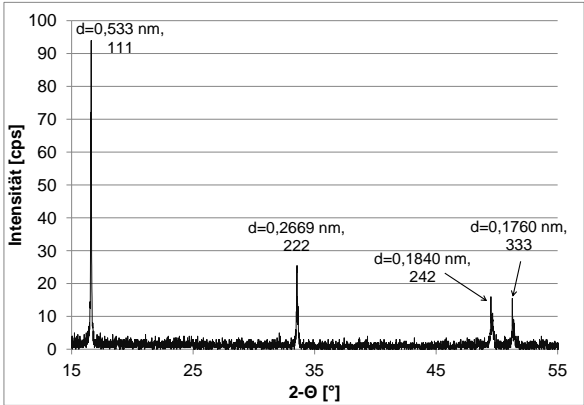
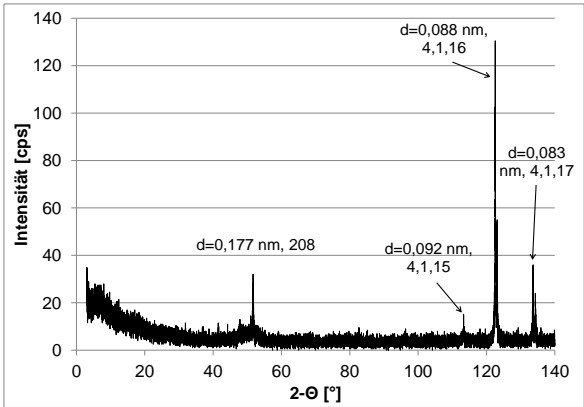
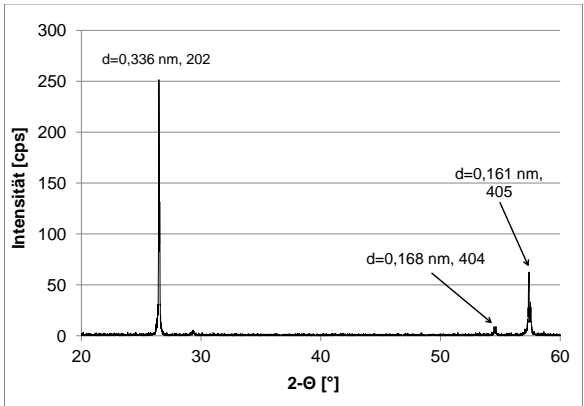
Chemikalien	Lieferant	Reinheit [%]
Gd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99
SrCO ₃	Aldrich	99,9
B ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,98 auf Metall- basis

Tab. A.11.: Sinterablauf für die Erzeugung von SGB, dargestellt sind zwei Sinterdurchläufe, schließt sich dem 1. Sinterdurchlauf ein 2. an, so ist die Endtemperatur mit 1.000 °C festgelegt

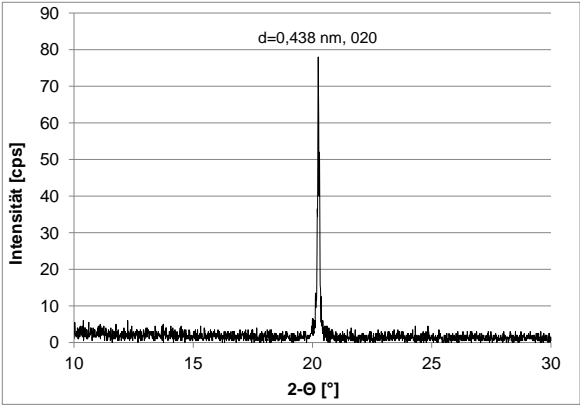
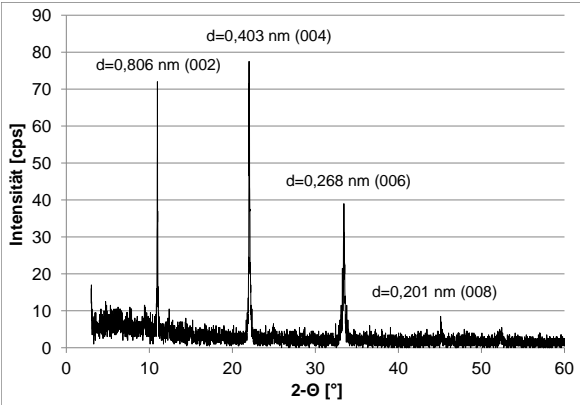
1. Sinterdurchlauf		2. Sinterdurchlauf	
Haltezeit [h]	Temperatur[°C]	Haltezeit [h]	Temperatur[°C]
1	120	2	850
1	450	10	Endtemperatur
2	850		
10	1.000		

A.1.5. Kristallorientierung

Tab. A.12.: Orientierungsmessung an angeschliffenen Kristallstücken (Kristallfuß) zur Bestimmung der Wachstumsrichtung, Diffraktogrammausschnitte, Reflexe und deren zugehörige Gittervektoren

Kristall	Orientierung	Diffraktogrammausschnitt
SGB3	$\langle 111 \rangle$	
SGB8	—	
SGB10	$\langle 101 \rangle$	

Fortsetzung Tabelle A.12

Kristall	Orientierung	Diffraktogrammausschnitt
SGB12	$\langle 010 \rangle$	
SGB15	$\langle 001 \rangle$	

A.1.6. Strukturdaten von SGB

Tab. A.13.: Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren von SGB bei ca. 700 °C, Raumgruppe *Pnam*

Name	Wyckoff- Position	x	y	z	SOF	B (Temp.)
Sr/Gd1	4c	0,1822	0,4698	0,75	0,30/0,70	2,38
Sr/Gd2	8d	0,8065	0,6552	0,3739	0,68/0,32	3,10
Sr/Gd3	8d	0,4811	0,3208	0,4157	0,67/0,33	2,71
O1	8d	-0,0486	0,9266	0,3240	1,0	3,62
O2	4c	0,1214	0,7418	0,75	1,0	3,86
O3	4c	-0,1417	0,4946	0,75	1,0	4,28
O4	8d	-0,2492	0,2830	0,3223	0,76	4,71
O8	4c	-0,3825	0,2880	0,75	0,14	7,34
O9	4c	-0,0891	0,2420	0,75	0,10	3,97
O5	8d	0,2998	0,5126	0,5122	1,0	6,62
O6	8d	0,0971	0,6855	0,4522	1,0	7,28
O7	8d	0,1176	0,4483	0,3989	1,0	8,36
B1	4c	0,5112	-0,1334	0,75	1,0	2,36
B2	4c	0,7840	0,1469	0,75	1,0	2,55
B3	8d	0,8268	0,0452	0,4878	1,0	2,92

R=3,84 % für 1.218 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ oder R=4,55 % für alle 1.449 unabhängigen Strukturfaktoren, $R_w=10,55$ %, S=1,013

Tab. A.14.: Anisotrope Temperaturfaktoren der Verbindung SGB für RT und 700 °C

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Raumtemperatur, Raumgruppe <i>Pnam</i>						
Sr/Gd1	0,0129(3)	0,0111(3)	0,0063(3)	-	0	0
				0,0091(2)		
Sr/Gd2	0,0234(4)	0,0246(4)	0,0096(3)	0,0038(3)	-0,0062(2)	-0,0029(2)
Sr/Gd3	0,0127(3)	0,0221(3)	0,0142(3)	-	-0,0036(2)	0,0047(2)
				0,0003(2)		
O1	0,021(3)	0,030(3)	0,012(3)	0,001(3)	0,003(2)	-0,001(3)
O2	0,040(6)	0,014(4)	0,029(5)	0,008(4)	0	0
O3	0,040(6)	0,007(4)	0,033(5)	0,001(4)	0	0
O4	0,033(6)	0,049(7)	0,003(4)	0,003(5)	0,006(4)	-0,006(4)
O8	0,026(16)	0,015(13)	0,09(3)	0,015(12)	0	0
O9	0,06(3)	0,018(17)	0,0683	-0,02(2)	0	0
O5	0,018(4)	0,088(8)	0,045(6)	0,001(4)	0,003(4)	0,016(5)
O6	0,074(8)	0,043(5)	0,082(8)	-0,020(5)	-0,041(7)	0,035(5)
O7	0,115(7)	0,078(8)	0,040(5)	0,070(8)	-0,021(7)	-0,010(6)
B1	0,012(6)	0,017(6)	0,019(6)	-0,004(5)	0	0
B2	0,011(5)	0,013(5)	0,013(6)	-0,008(5)	0	0

Fortsetzung Tabelle A.14

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
B3	0,010(4)	0,023(4)	0,019(4)	0,001(3)	-0,006(3)	0,009(4)
ca. 700 °C, Raumgruppe <i>Pnam</i>						
Sr/Gd1	0,0364(2)	0,0341(2)	0,0304(2)	0,0074(2)	0	0
Sr/Gd2	0,0472(3)	0,0506(3)	0,0300(2)	-	0,0052(2)	-0,0032(2)
				0,0015(2)		
Sr/Gd3	0,0352(2)	0,0441(3)	0,0331(2)	-	0,0019(1)	-0,0042(2)
				0,0011(2)		
O1	0,054(3)	0,064(3)	0,032(2)	0,011(3)	0,003(2)	-0,001(2)
O2	0,059(5)	0,037(3)	0,060(4)	0,012(3)	0	0
O3	0,063(5)	0,041(4)	0,067(5)	-0,011(4)	0	0
O4	0,086(6)	0,075(5)	0,035(3)	-0,002(5)	0,007(4)	0,014(3)
O8	0,040(16)	0,025(12)	0,10(3)	-	0	0
				0,012(11)		
O9	0,05(2)	0,027(14)	0,10(17)	0,008(15)	0	0
O5	0,128(8)	0,131(9)	0,066(5)	-0,080(7)	0,014(6)	-0,025(5)
O6	0,108(7)	0,060(4)	0,125(8)	0,023(4)	0,038(7)	0,040(5)
O7	0,054(4)	0,145(8)	0,067(5)	-0,005(4)	-0,014(3)	0,030(5)
B1	0,027(3)	0,039(4)	0,034(4)	-0,001(3)	0	0
B2	0,032(4)	0,034(4)	0,031(4)	0,006(3)	0	0
B3	0,034(3)	0,039(3)	0,038(3)	-0,003(2)	0,005(2)	0,006(3)

Tab. A.15.: Wichtige interatomare Abstände der Verbindung SGB, RT

Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]
B1–O–Dreieck		B2–O–Dreieck		B3–O–Dreieck	
B1-O1 (2x)	0,13814(1)	B2-O3	0,13570(1)	B3-O5	0,13465(1)
B1-O2	0,13632(1)	B2-O4 (2x)	0,13461(1)	B3-O6	0,13666(2)
O1-O1	0,23775(2)	B2-O8	0,13716(1)	B3-O7	0,13187(1)
O1-O2 (2x)	0,23902(2)	B2-O9	0,13742(1)	O5-O6	0,23648(2)
		O3-O4 (2x)	0,23335(2)	O5-O7	0,23434(2)
		O3-O8	0,25345(2)	O6-O7	0,22715(3)
		O3-O9	0,23350(3)		
		O4-O4	0,23454(2)		
Positionen	Winkel [°]	Positionen	Winkel [°]	Positionen	Winkel [°]
O1-B1-O1	119,792(5)	O3-B2-O4 (2x)	119,370(5)	O5-B3-O6	121,289(5)
O1-B1-O2 (2x)	120,052(5)	O3-B2-O8	136,512(5)	O5-B3-O7	123,105(5)
		O3-B2-O9	117,508(5)	O6-B3-O7	115,527(5)
		O4-B2-O4	121,202(5)		
		O8-B2-O9	105,980(5)		
Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]
Sr/Gd1–O–Polyeder (KZ=8)		Sr/Gd2–O–Polyeder (KZ=9/10)		Sr/Gd3–O–Polyeder (KZ=8)	
Sr/Gd1-O8	0,23133(3)	Sr/Gd2-O6	0,24197(2)	Sr/Gd3-O4	0,24445(1)
Sr/Gd1-O9	0,23865(2)	Sr/Gd2-O5	0,24610(2)	Sr/Gd3-O5	0,24679(2)
Sr/Gd1-O2	0,24356(3)	Sr/Gd2-O3	0,24625(2)	Sr/Gd3-O6	0,24867(2)
Sr/Gd1-O3	0,24497(2)	Sr/Gd2-O6	0,25371(2)	Sr/Gd3-O4	0,25083(2)
Sr/Gd1-O7 (2x)	0,24653(2)	Sr/Gd2-O2	0,25839(2)	Sr/Gd3-O7	0,25769(3)
Sr/Gd1-O1 (2x)	0,25054(2)	Sr/Gd2-O1	0,27125(3)	Sr/Gd3-O5	0,26335(2)
Sr/Gd1-O4 (2x)	0,25355(3)	Sr/Gd2-O1	0,28525(2)	Sr/Gd3-O1	0,26481(3)
Sr/Gd1-O9	0,29347(2)	Sr/Gd2-O7	0,29720(2)	Sr/Gd3-O9	0,27665(2)
		Sr/Gd2-O2	0,31361(2)	Sr/Gd3-O8	0,28411(2)
		Sr/Gd2-O4	0,34134(4)	Sr/Gd3-O7	0,29269(2)

Tab. A.16.: Wichtige interatomare Abstände der Verbindung SGB, 700 °C

Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]
B1–O–Dreieck		B2–O–Dreieck		B3–O–Dreieck	
B1-O1 (2x)	0,13807(0)	B2-O3	0,13601(0)	B3-O5	0,13218(0)
B1-O2	0,13707(0)	B2-O4 (2x)	0,13446(0)	B3-O6	0,13594(0)
O1-O1	0,23811(0)	B2-O8	0,13666(0)	B3-O7	0,13416(0)
O1-O2 (2x)	0,23935(1)	B2-O9	0,13597(0)	O5-O6	0,23511(0)
		O3-O4 (2x)	0,23369(1)	O5-O7	0,23486(0)
		O3-O8	0,25521(1)	O6-O7	0,22596(1)
		O3-O9	0,22527(1)		
		O4-O4	0,23390(1)		
Positionen	Winkel [°]	Positionen	Winkel [°]	Positionen	Winkel [°]
O1-B1-O1	119,858(1)	O3-B2-O4 (2x)	119,554(1)	O5-B3-O6	122,531(1)
O1-B1-O2 (2x)	120,175(1)	O3-B2-O8	138,765(1)	O5-B3-O7	123,714(1)
		O3-B2-O9	111,843(1)	O6-B3-O7	113,560(2)
		O4-B2-O4	120,867(1)		
		O8-B2-O9	109,391(1)		
Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]	Positionen	Abstand [nm]
Sr/Gd1–O–Polyeder (KZ=8)		Sr/Gd2–O–Polyeder (KZ=9/10)		Sr/Gd3–O–Polyeder (KZ=8)	
Sr/Gd1-O8	0,23142(1)	Sr/Gd2-O5	0,24481(0)	Sr/Gd3-O4	0,24614(0)
Sr/Gd1-O3	0,24250(1)	Sr/Gd2-O3	0,24810(1)	Sr/Gd3-O5	0,24837(0)
Sr/Gd1-O2	0,24308(1)	Sr/Gd2-O6	0,24894(1)	Sr/Gd3-O6	0,25121(1)
Sr/Gd1-O7 (2x)	0,24631(1)	Sr/Gd2-O5	0,25240(1)	Sr/Gd3-O4	0,25373(1)
Sr/Gd1-O1 (2x)	0,25083(0)	Sr/Gd2-O2	0,25948(1)	Sr/Gd3-O7	0,25880(1)
Sr/Gd1-O9	0,25230(1)	Sr/Gd2-O1	0,27360(1)	Sr/Gd3-O5	0,26623(0)
Sr/Gd1-O4 (2x)	0,25604(1)	Sr/Gd2-O1	0,28595(1)	Sr/Gd3-O1	0,26760(1)
Sr/Gd1-O9	0,28446(1)	Sr/Gd2-O7	0,29755(1)	Sr/Gd3-O9	0,27850(1)
		Sr/Gd2-O2	0,31783(1)	Sr/Gd3-O8	0,28808(1)
		Sr/Gd2-O4	0,33995(1)	Sr/Gd3-O7	0,29434(1)

A.2. Abbildungen

A.2.1. Sinterung – Röntgenergebnisse

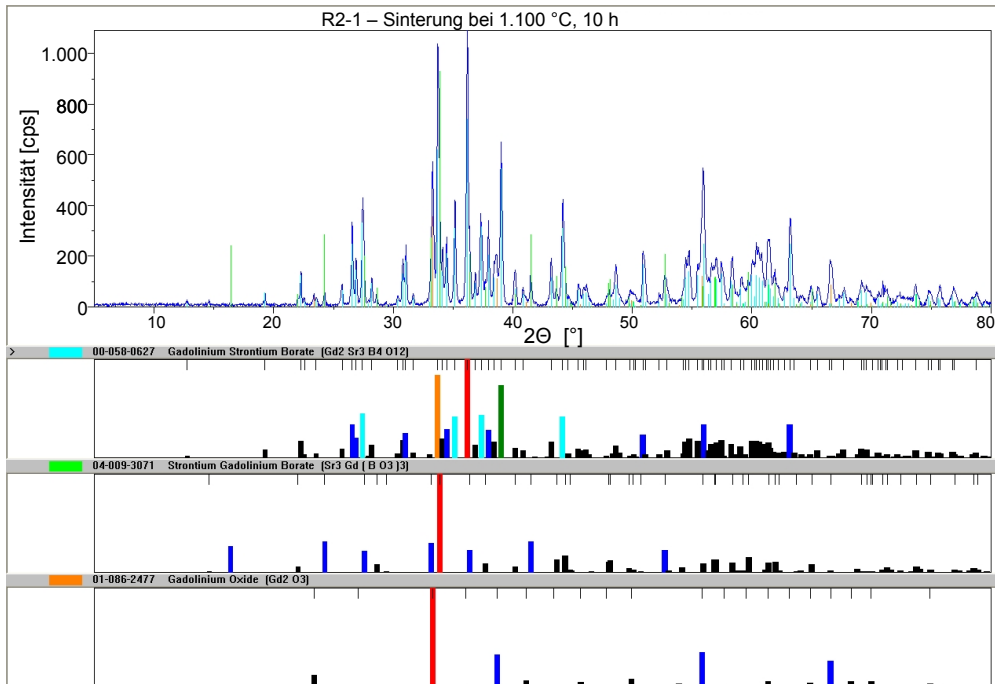


Abb. A.1.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-1, einfache Sinterung bis 1.100 °C

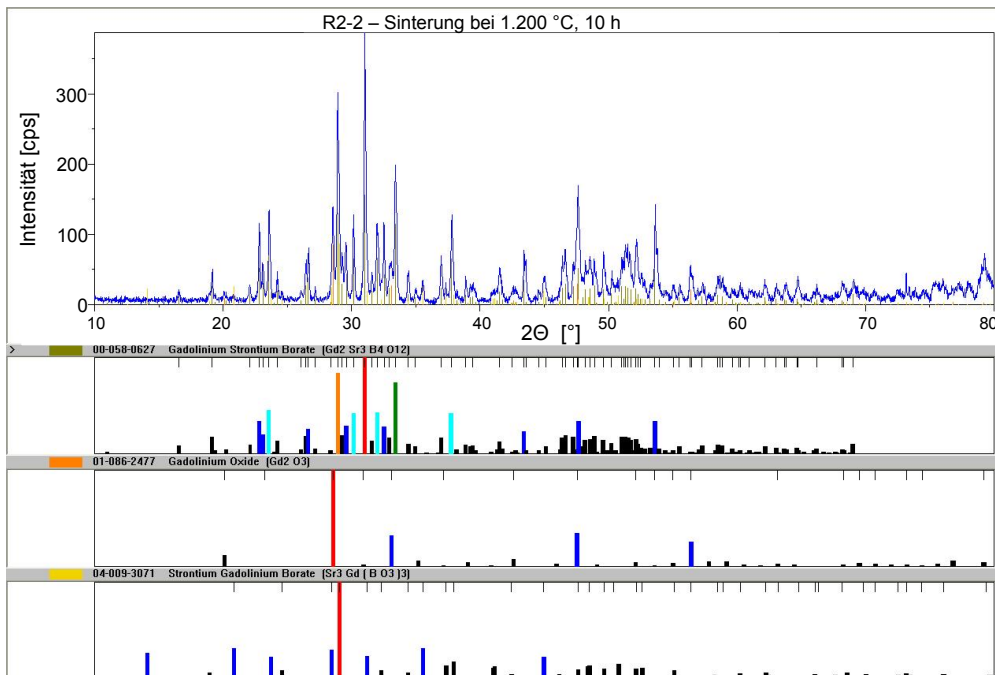


Abb. A.2.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-2, einfache Sinterung bis 1.200 °C

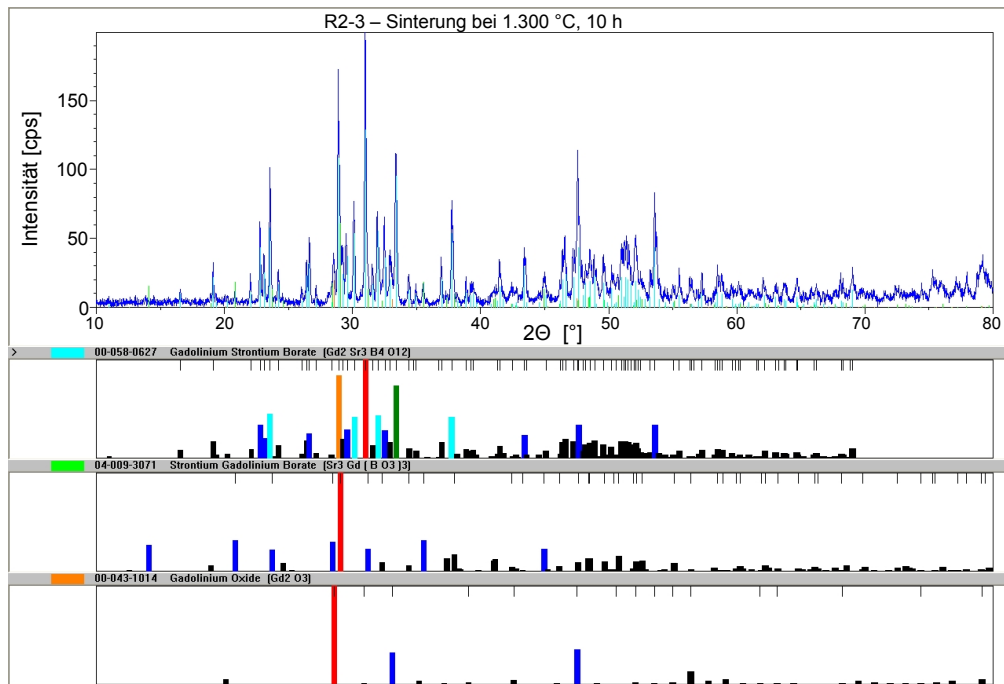


Abb. A.3.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-3, einfache Sinterung bis 1.300 °C

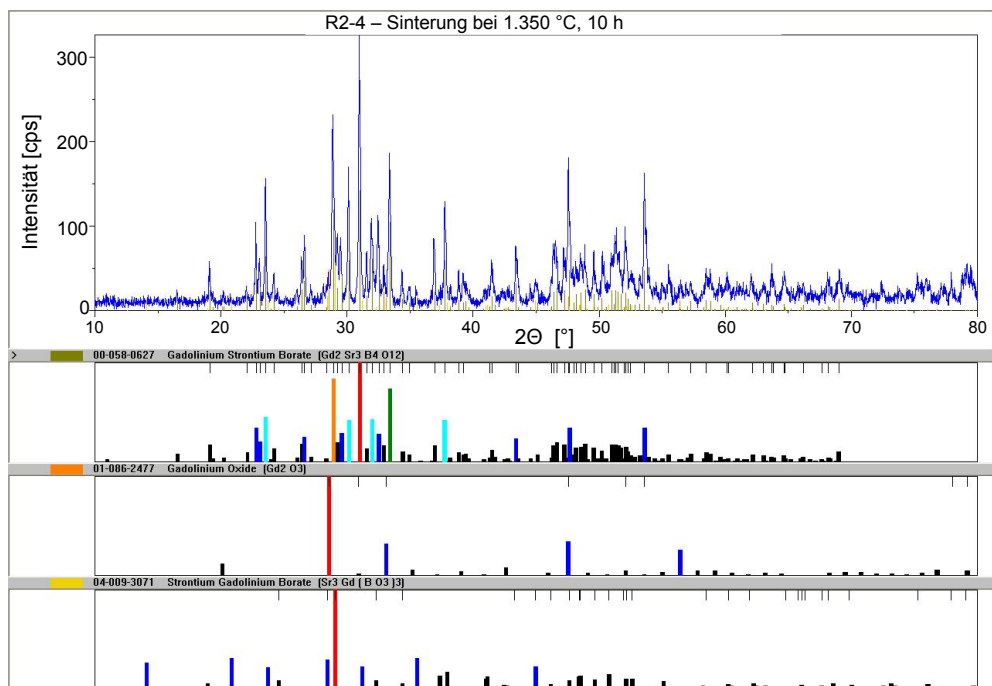


Abb. A.4.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-4, einfache Sinterung bis 1.350 °C

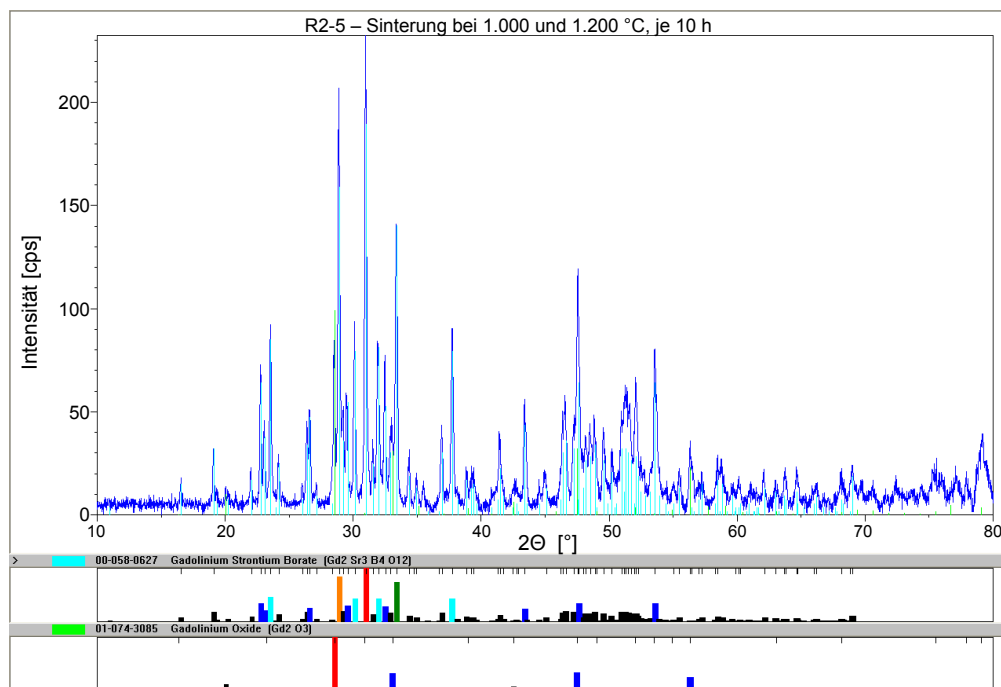


Abb. A.5.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-5, zweifache Sinterung bis 1.000 und 1.200 °C

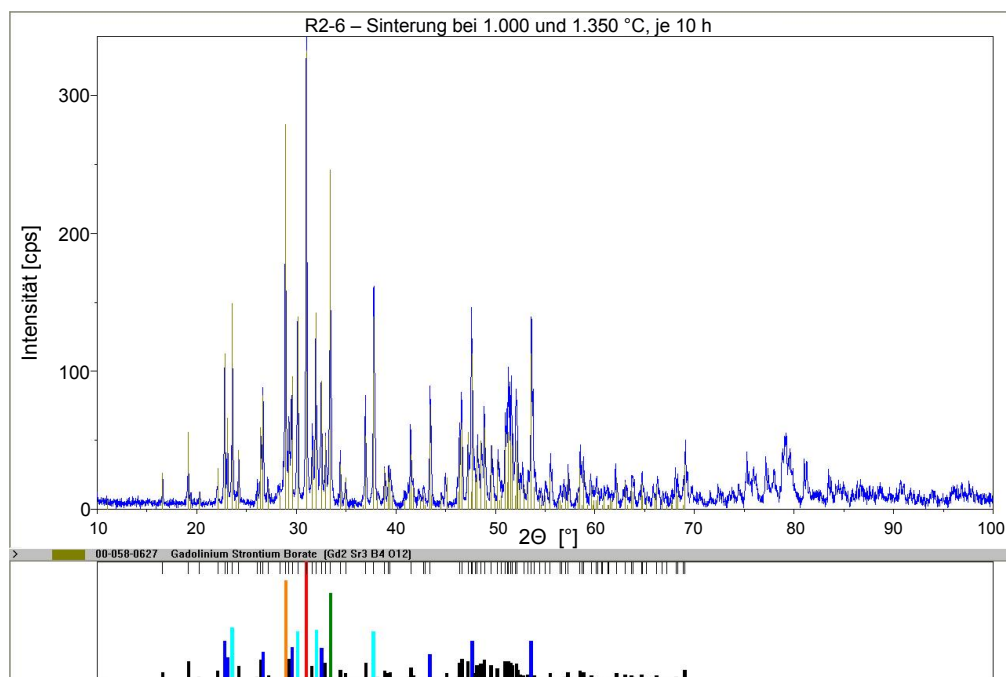


Abb. A.6.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-6, zweifache Sinterung bis 1.000 und 1.350 °C

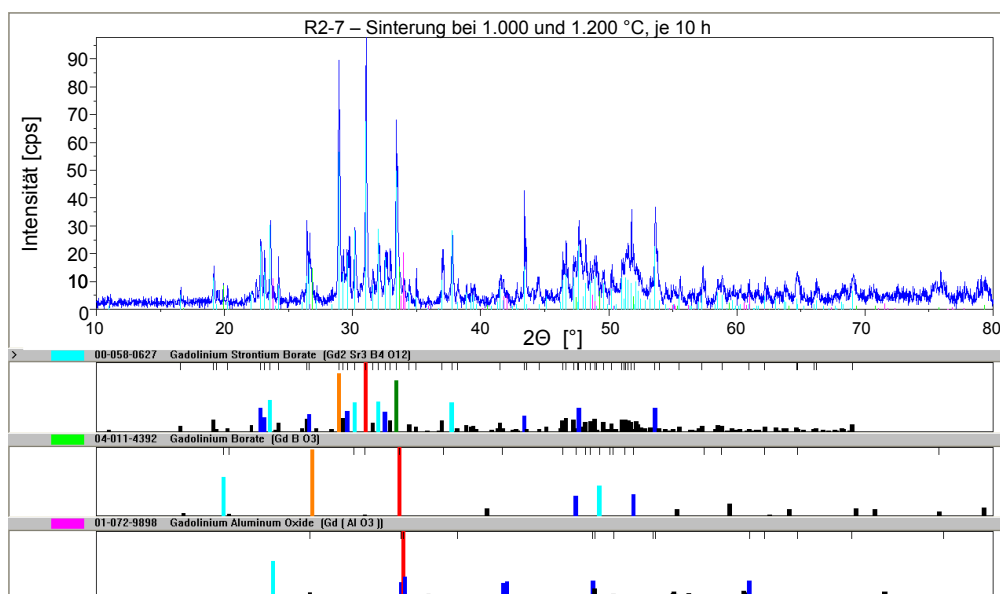


Abb. A.7.: Röntgendiffraktogramm der Probe R2-7, Sinterung des einzuschmelzenden Materials im Al_2O_3 -Tiegel bis $1.200^\circ C$, Präparation einer rötlichen Stelle am Sinterkuchen, Entstehungsnachweis von $(Al,Gd)_2O_3$ durch Reaktion des Gd_2O_3 mit dem Al_2O_3 des Tiegels

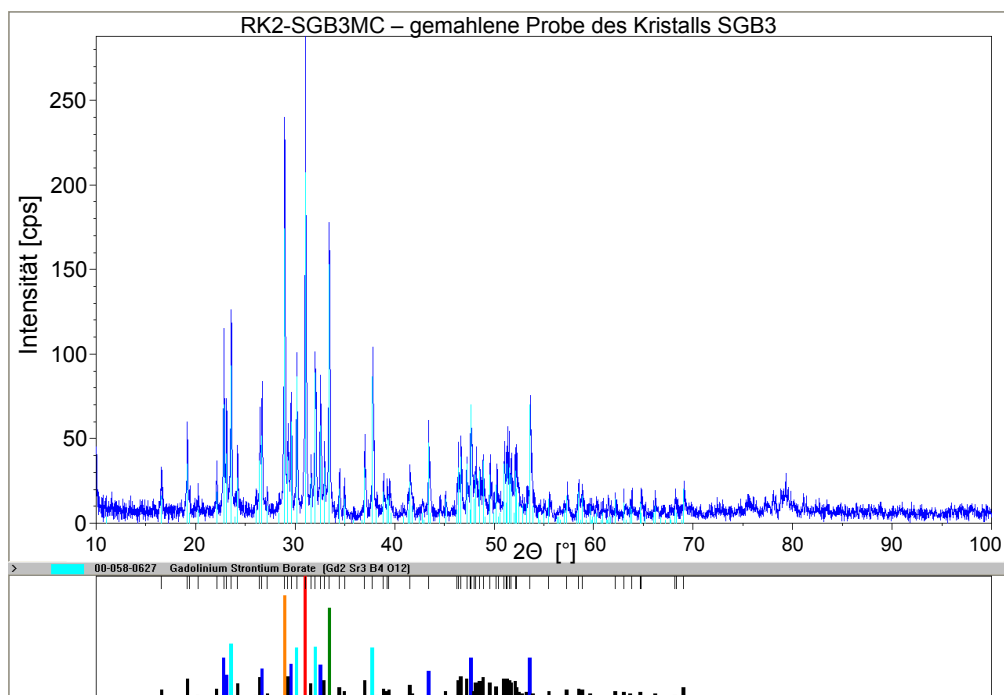


Abb. A.8.: Röntgendiffraktogramm der Probe RK2_SGB3MC, Teil des Kristalls SGB3, zum Vergleich mit Sinterproben

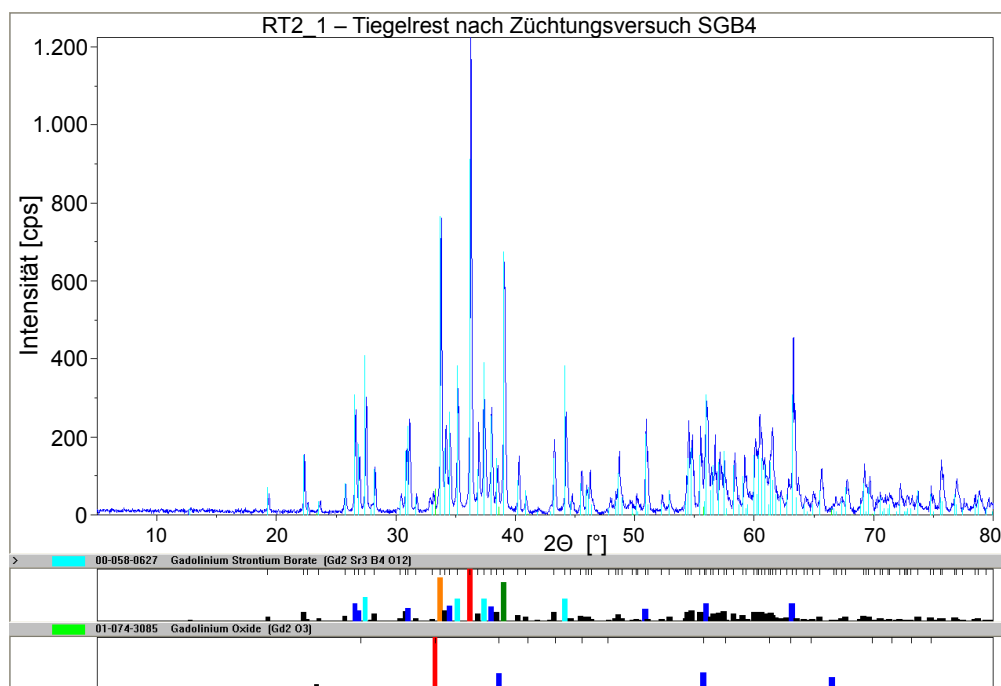


Abb. A.9.: Röntgendiffraktogramm der Probe RT2.1, Tiegelrest nach dem Versuch SGB4

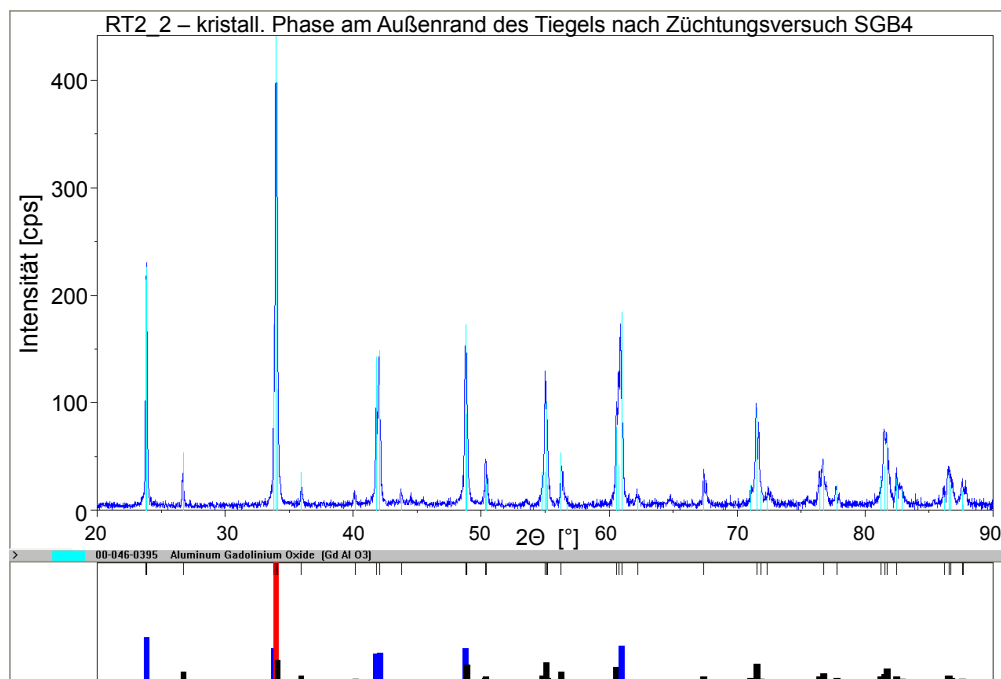
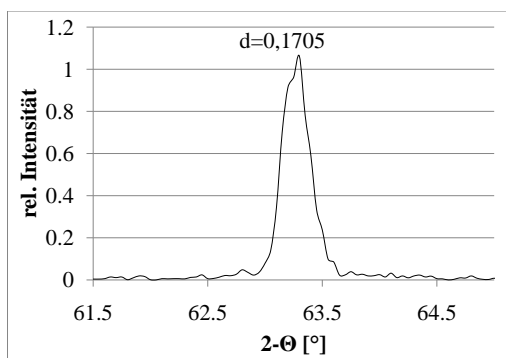
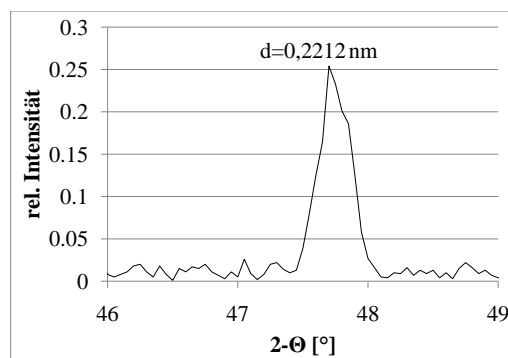


Abb. A.10.: Röntgendiffraktogramm der Probe RT2.2, rotbraune, kristalline Phase an der Außenseite des Tiegels nach dem Versuch SGB4

A.2.2. Röntgendiffraktogramme zur Bestimmung der Orientierung von Facetten

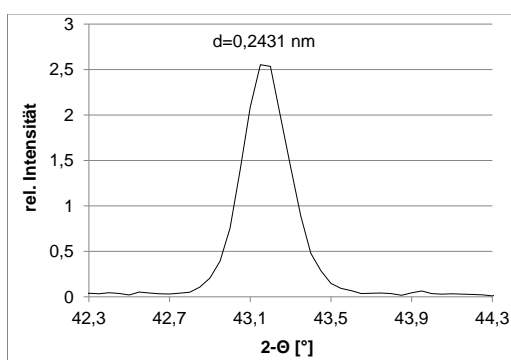


(a) SGB7 R1 und R8 – Abweichung der analysierten Facette zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $2,5^\circ$ im χ -Winkel

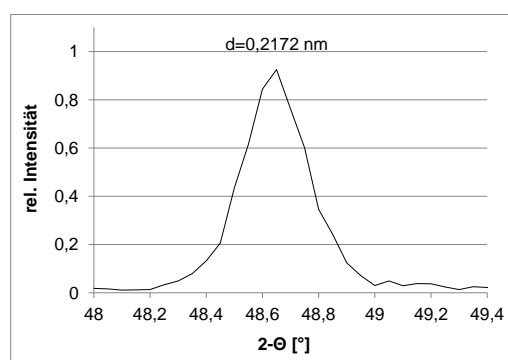


(b) SGB7 R3 und R6 – Abweichung der analysierten Facette zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $2,2^\circ$ im χ -Winkel

Abb. A.11.: Diffraktogramme der Facetten am Kristall SGB7, der d-Wert des jeweiligen Peaks wurde bestimmt

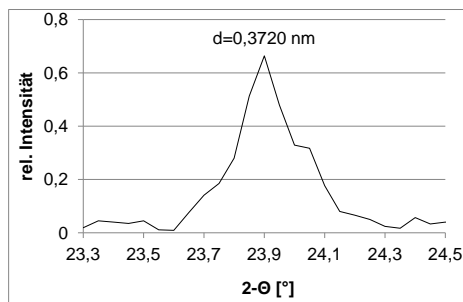


(a) SGB11 R3 – Abweichung der analysierten Facette zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $2,5^\circ$ im χ -Winkel

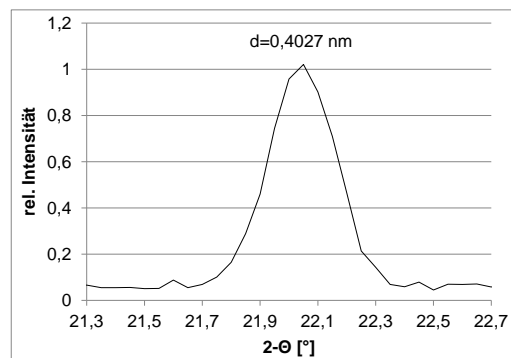


(b) SGB11 R3 – Abweichung der analysierten Facette zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $3,5^\circ$ im χ -Winkel

Abb. A.12.: Diffraktogramme der Facetten am Kristall SGB11, der d-Wert des jeweiligen Peaks wurde bestimmt



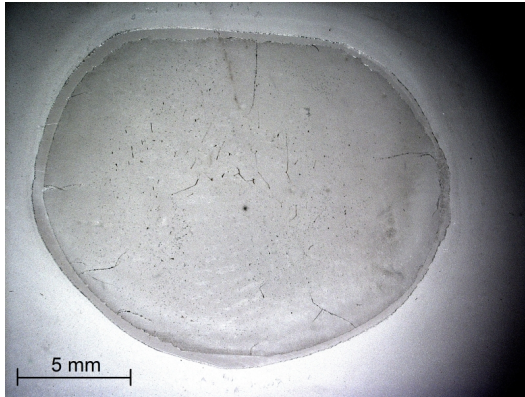
(a) SGB12 R1 und R1' – Abweichung der analysierten Tangentialebene des Rückens zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $1,5^\circ$ im χ -Winkel



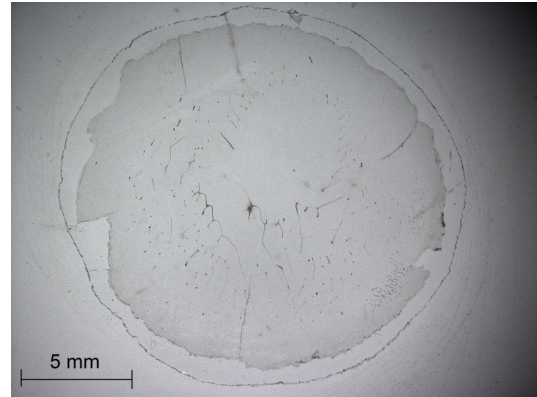
(b) SGB12 R2 und R2' – Abweichung der analysierten Tangentialebene des Rückens zur Fokussierungsebene des Röntgengerätes ca. $2,2^\circ$ im χ -Winkel

Abb. A.13.: Diffraktogramme der angeschnittenen und angeschliffenen Tangentialebenen der Rücken am Kristall SGB12, der d -Wert des jeweiligen Peaks wurde bestimmt

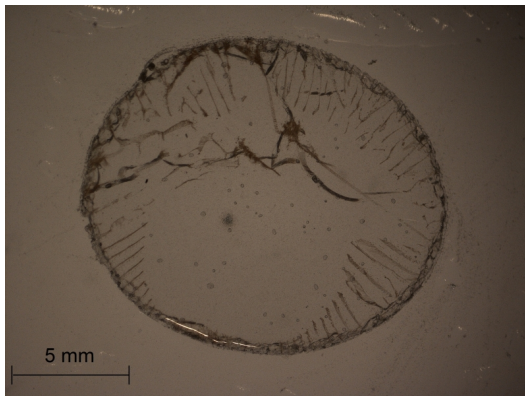
A.2.3. Dünnschliffbilder



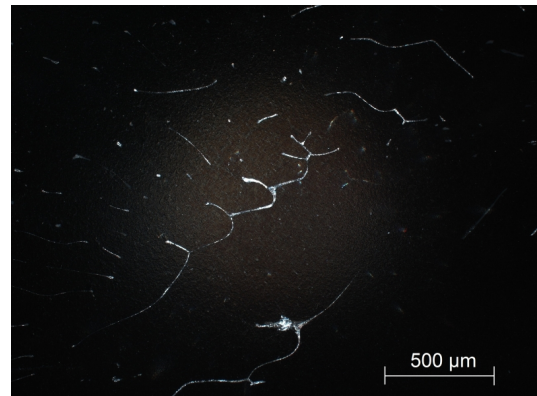
(a) Dünnschliff SGB4.3 aus Bereich des Fußes kurz nach Zylinderende, der Schliff zeigt mittig größere und randlich kleinere Einschlussgruppen



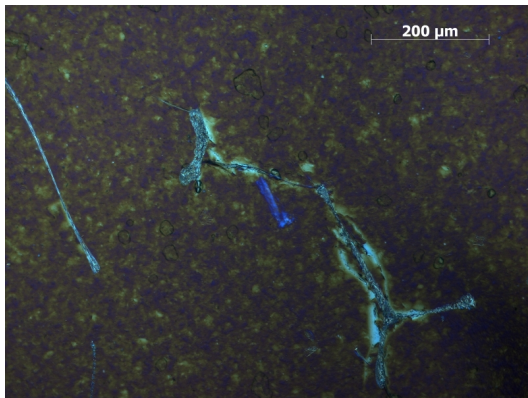
(b) Dünnschliff SGB4.4 aus Bereich des Mittelteils des Fußes, mittig sind die Fremdphasen ungerichtet, nach außen durch die Rotation des Kristalls spiralförmig angeordnet, es lassen sich mindestens drei Fremdphasen unterscheiden: rotbraune Plättchen, längliche, fadenförmige Einschlüsse, kürzere, längliche und längliche, tropfenförmige Einschlüsse



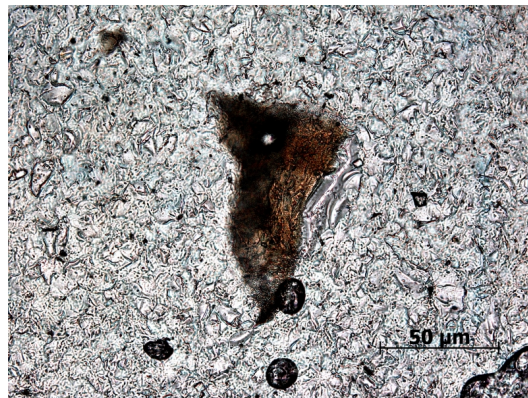
(c) Dünnschliff SGB4.5 aus Bereich des Fußendes, die Fremdphasenanreicherung ist sehr hoch, dies vor allem im Randbereich, es lassen sich längliche, fadenförmige Einschlüsse erkennen, die eine Aneinanderreihung von Einzelkristalliten sind, Anordnung spiralförmig durch Rotation des Kristalls



(d) Dünnschliff SGB4.4, Aufnahme bei gekreuzten Polarisatoren und fast geschlossener Blende, sichtbar werden mindestens zwei verschiedene Einschlussarten, längliche, tropfenförmige Einschlüsse und fadenförmige Einschlüsse, die eine Aneinanderreihung von Einzelkristalliten darstellen



(e) SGB4_4, Detailaufnahme der tropfenförmigen Einschlüsse bestehend aus zwei Phasen, die jedoch nicht bestimmbar sind



(f) SGB4_4, Detailaufnahme eines braunen, plättchenförmigen Einschlusses, möglicherweise $(\text{Al,Gd})_2\text{O}_3$

Abb. A.12.: Mikroskopieaufnahmen der Dünnschliffe SGB4_4 und SGB4_5 aus dem Fußbereich des Kristalls SGB4 zur Beschreibung der sichtbaren Fremdphaseneinschlüsse, Abbildungen A.14a–A.13c sind Stereomikroskopie-Aufnahmen, die restlichen Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen

